

***Natürliche Abbau- und Rückhaltepotentiale im quartären
Grundwasser der Westuferstrasse im Stadthafengebiet Essen***

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

des Fachbereichs

Biologie und Geografie

an der

Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von

Dipl. Ökologin Kerstin Bernholz

geboren am 02.08.1962 in Essen

Die mündliche Prüfung wurde am 21.05.2008
mit den Gutachtern

Prof. Dr. U. Schreiber
Prof. Dr. A. V. Hirner

abgehalten.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Ulrich Schreiber danke ich für die Übernahme des Hauptreferates und die konstruktive, zügige Begleitung der Promotion.

Herrn Prof. Dr. Alfred V. Hirner möchte ich für die Übernahme des Koreferates und die gewährten großzügigen Freiräume zur Durchführung dieser Arbeit danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Bernhard Görgens (Stadtwerke Essen AG) für die allzeit gewährte Unterstützung und Förderung. Der Zugriff auf die langjährigen Untersuchungsergebnisse aus dem Stadthafen Essen bildete eine wesentliche Grundlage zur Erstellung meiner Arbeit.

Den beteiligten Mitarbeitern des Ingenieurbüros Kügler, Essen-Kettwig, dem Chemielabor Terrachem Essen GmbH und der Groth & Co GmbH, Abt. Biotechnologie danke ich für die Erstellung der Lagepläne, die Beprobung des Grundwassers und für die Ausführung der Laborversuche.

Mein ganz persönlicher Dank gilt meinem Ehemann Raimund, der mich in vielfältiger Weise bei der Durchführung dieser Dissertation unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	9
1.1 ANLASS	9
1.2 FORSCHUNGSGEGENSTAND	11
1.3 BEGRIFFSBESTIMMUNG	13
1.4 RECHTLICHE EINORDNUNG VON NA-PROZESSEN	14
 2. STANDORTBESCHREIBUNG	 16
2.1 ALLGEMEINES STANDORTDATENBLATT	16
2.2 HISTORIE	17
2.3 GEOLOGIE	19
2.4 HYDROLOGIE.....	24
2.5 SCHADSTOFFINVENTAR IN DER UNGESÄTTIGTEN UND GESÄTTIGTEN BODENZONE	27
2.6 SCHADSTOFFKONZENTRATION UND SCHADSTOFFVERTEILUNG IM GRUNDWASSERBEEINFLUSSTEN BODEN (STANDORTCHARAKTERISTIK)	30
 3. BELASTUNGSSITUATION IM GRUNDWASSER (1989 – 2004)	 37
3.1 ANSTROMSITUATION	39
3.2 SCHADENSBEREICHE (QUELLBEREICHE)	41
3.3 FAHNENRÄNDER.....	52
3.4 ÖSTLICHER ABSTROM	59
3.5 NÖRDLICHER ABSTROM	64
3.6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	70
 4. CHEMISCH –PHYSIKALISCHE -HYDRAULISCHE DATEN UND BIOLOGISCHER ABBAU	 79
4.1 ABSCHÄTZUNG DES GRUNDWASSERABFLUSSES, DER SCHADSTOFFFRACHTEN UND ABBAURATEN	82
4.2 OXIDATIONSMITTEL, MÖGLICHE PRODUKTE MIKROBIELLER UMSETZUNGEN, TRACER UND ÜBERSICHTSPARAMETER	85
4.3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	89

5. MIKROBIOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN	92
5.1 BIOLOGISCHER ABBAU	92
5.2 NACHWEIS SPEZIFISCHER KEIMZAHLEN IM GRUNDWASSER	94
5.3 UNTERSUCHUNGEN ZU DEN STOFFWECHSELLIMITIERENDEN FAKTOREN	99
5.4 UNTERSUCHUNGEN DES MIKROBIELLEN ABB AUS VON KOHLENWASSERSTOFFEN UND BTEX-AROMATEN IM SÄULENVERSUCH	102
5.5 UNTERSUCHUNG VON TOXIZITÄTSSCHWELLEN	105
5.6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	108
 6. TRANSPORT- UND REAKTIONSMODELL	 111
6.1 GRUNDLAGEN VON MNA	111
6.2 DAS BIOSCREEN-KONZEPT	112
6.3 EINGANGSDATEN FÜR DAS TRANSPORT- UND REAKTIONSMODELL	113
6.4 ERGEBNISSE DES BIOSCREEN-PROGRAMMS	115
6.5 DISKUSSION DER ERGEBNISSE	119
 7. ZUSAMMENFASSUNG UND WEITERFÜHRENDE UNTERSUCHUNGEN	 120
7.1 WEITERFÜHRENDE UNTERSUCHUNGEN	125
 8. LITERATURVERZEICHNIS	 127
 9. ANLAGEN	 138
9.1 ÜBERSICHTSLAGEPLAN	
9.2 GEOLOGISCHES PROFIL VOM ANSTROM ZUM ABSTROM	
9.3 GRUNDWASSERGLEICHENPLÄNE AUS DEN JAHREN 2002 – 2004	
9.4 SCHADSTOFFVERTEILUNGSPLÄNE ZU DEN KOHLENWASSERSTOFFEN IM GRUNDWASSER AUS DEN JAHREN 1989 – 2004	
9.5 SCHADSTOFFVERTEILUNGSPLÄNE ZU DEN BTEX-AROMATEN IM GRUNDWASSER AUS DEN JAHREN 1989 – 2004	
9.6 VERTEILUNGSPLAN ZUM REDOXPOTENTIAL IM GRUNDWASSER AUS DEN JAHREN 2002 – 2004	
9.7 VERTEILUNGSPLAN ZUM SAUERSTOFF IM GRUNDWASSER AUS DEN JAHREN 2002 – 2004	
9.8 TABELLE MIT DEN GRUNDWASSERSTÄNDEN AUS DEN JAHREN 2002 – 2004	

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: LAGE DES UNTERSUCHUNGSGEBIETES.....	16
ABBILDUNG 2: LUFTBILDAUFNAHME VOM UNTERSUCHUNGSGEBIET	19
ABBILDUNG 3: GEOLOGISCHER PROFILSCHNITT VON SÜD – NORD	21
ABBILDUNG 4: GRUNDWASSERGLEICHENPLAN AUS DEM JAHR 2004.....	26
ABBILDUNG 5: BTEX-BELASTUNG IM BODEN, 1989.....	31
ABBILDUNG 6: KOHLENWASSERSTOFFBELASTUNG IM BODEN, 1989.....	33
ABBILDUNG 7: KOHLENWASSERSTOFFBELASTUNG IM GRUNDWASSER, 1989	35
ABBILDUNG 8: BTEX-BELASTUNG IM GRUNDWASSER, 1989	36
ABBILDUNG 9/10: RÜCKGANG DER KOHLENWASSERSTOFFE IM GRUNDWASSER 1989 – 2004.....	73
ABBILDUNG 11/12: RÜCKGANG DER BTEX-AROMATEN IM GRUNDWASSER 1989 – 2004.....	74
ABBILDUNG 13: SAUERSTOFFGEHALTE IM GRUNDWASSER, 2004	75
ABBILDUNG 14: PROZESSE BEIM ANAEROBEN ABBAU VON KOHLENWASSERSTOFFEN.....	90
ABBILDUNG 15: LÄNGS- UND QUERVERTEILUNG DER SCHADSTOFFE IM GRUNDWASSER	116
ABBILDUNG 16: ELEKTRONENAKZEPTOR LIMITIERTER BIOLOGISCHER ABBAU.....	117
ABBILDUNG 17: FAHNEN- UND QUELLFRACHTEN.....	118

Diagrammverzeichnis

DIAGRAMM 1: KOHLENWASSERSTOFFENTWICKLUNG AM BRUNNEN 6A	42
DIAGRAMM 2: KW- UND BTEX- ENTWICKLUNG AM BRUNNEN 6A	43
DIAGRAMM 3: BTEX- ENTWICKLUNG AM BRUNNEN 6A	44
DIAGRAMM 4: KOHLENWASSERSTOFFENTWICKLUNG AM BRUNNEN 9A	45
DIAGRAMM 5: BTEX- ENTWICKLUNG AM BRUNNEN 9A	46
DIAGRAMM 6: KW- UND BTEX- ENTWICKLUNG AM BRUNNEN 9A	46
DIAGRAMM 7: KOHLENWASSERSTOFFENTWICKLUNG AM BRUNNEN SB 1	47
DIAGRAMM 8: BTEX- ENTWICKLUNG AM BRUNNEN SB 1	48
DIAGRAMM 9: KW- UND BTEX-VERLAUF AM BRUNNEN SB 1	49
DIAGRAMM 10: KOHLENWASSERSTOFFENTWICKLUNG AM BRUNNEN B3S	50
DIAGRAMM 11: KW- UND BTEX- VERLAUF AM BRUNNEN B3S	50
DIAGRAMM 12: BTEX – ENTWICKLUNG AM BRUNNEN 12	51
DIAGRAMM 13: KOHLENWASSERSTOFFENTWICKLUNG AM BRUNNEN GWM 8A	54
DIAGRAMM 14: KW- UND BTEX- VERLAUF AM BRUNNEN GWM 8A	54
DIAGRAMM 15: BTEX- ENTWICKLUNG AM BRUNNEN GWM 8A	55
DIAGRAMM 16: KW- UND BTEX- VERLAUF AM BRUNNEN VI	56
DIAGRAMM 17: BTEX- ENTWICKLUNG AM BRUNNEN VI	57
DIAGRAMM 18: KOHLENWASSERSTOFFENTWICKLUNG AM BRUNNEN VI	57
DIAGRAMM 19: KOHLENWASSERSTOFFENTWICKLUNG AM BRUNNEN B 29	60
DIAGRAMM 20: KW- UND BTEX- VERLAUF AM BRUNNEN B 29	61
DIAGRAMM 21: BTEX- ENTWICKLUNG AM BRUNNEN B 29	61
DIAGRAMM 22: KW- UND BTEX- VERLAUF AM BRUNNEN B 1	62
DIAGRAMM 23: KOHLENWASSERSTOFFENTWICKLUNG AM BRUNNEN B 1	63
DIAGRAMM 24: BTEX- ENTWICKLUNG AM BRUNNEN B 1	64
DIAGRAMM 25: KW- UND BTEX- VERLAUF AM BRUNNEN B 3	66

DIAGRAMM 26: KOHLENWASSERSTOFFENTWICKLUNG AM BRUNNEN B 3.....	67
DIAGRAMM 27: BTEX- ENTWICKLUNG AM BRUNNEN B 3	67
DIAGRAMM 28: KOHLENWASSERSTOFFENTWICKLUNG AM BRUNNEN B 5.....	69
DIAGRAMM 29: BTEX- ENTWICKLUNG AM BRUNNEN B 5	69
DIAGRAMM 30: ENTWICKLUNG DER KOHLENWASSERSTOFFGEHALTE IM ÜBERWACHUNGSZEITRAUM..	71
DIAGRAMM 31: ENTWICKLUNG DER BTEX- GEHALTE IM ÜBERWACHUNGSZEITRAUM	71
DIAGRAMM 32: BIODEGRADATIONSRATE IM QUELL- UND FAHNENBEREICH.....	76
DIAGRAMM 33: KEIMZAHLEN DER KOHLENWASSERSTOFFVERWERTENDEN MIKROORGANISMEN.....	97
DIAGRAMM 34: KEIMZAHLEN DER BTEX- VERWERTENDEN MIKROORGANISMEN.....	98
DIAGRAMM 35: SAUERSTOFFVERBRAUCH BEI ZUGABE UNTERSCHIEDLICHER NÄHRSTOFFE	101
DIAGRAMM 36: KOHLENWASSERSTOFF- UND BTEX- ABBAU IM SÄULENMIKROKOSMOS	105
DIAGRAMM 37: BIOLOGISCHE ATMUNGSAKTIVITÄT BEI ZUGABE STEIGENDER KOHLEWASSERSTOFFGEHALTE	106
DIAGRAMM 38: BIOLOGISCHE ATMUNGSAKTIVITÄT BEI ZUGABE STEIGENDER BTEX- KONZENTRATIONEN	107
DIAGRAMM 39: BIOSCREEN- AUSGABEMASKE	115

Tabellenverzeichnis

TABELLE 1: BODENKUNDLICHE KENNWERTE	22
TABELLE 2: CHEMISCH-PHYSIKALISCHE DATEN VON MINERALÖLPRODUKTEN	29
TABELLE 3: UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE AUS DEN ANSTROMBRUNNEN	40
TABELLE 4: UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE AUS DEN SCHADENSZENTREN	41
TABELLE 5: UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE AUS DEN FAHNENRANDBEREICHEN	53
TABELLE 6: UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE AUS DEM ÖSTLICHEN ABSTROM	60
TABELLE 7: UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE AUS DEM NÖRDLICHEN ABSTROM	65
TABELLE 8: CHEMISCH-PHYSIKALISCHE DATEN ZU DEN KOHLENWASSERSTOFFEN UND DEN BTEX- AROMATEN	79
TABELLE 9: EINFLUSSPARAMETER AUF DAS MIGRATIONSVERHALTEN ORGANISCHER INHALTSSTOFFE IM GRUNDWASSER	81
TABELLE 10: PUMPVERSUCHE AN EINEM REPRÄSENTATIVEN BRUNNEN	82
TABELLE 11: MAXIMALER GRUNDWASSERABFLUSS AUS DEN SCHADENSZENTREN	83
TABELLE 12: MAXIMALER GRUNDWASSERABFLUSS IM ÖSTLICHEN UND NÖRDLICHEN ABSTROM	84
TABELLE 13: JÄHRLICHE RÜCKGANGSRATEN AUS DEM BEREICH DER SCHADENS- ZENTREN UND DER FAHNENRÄNDER	84
TABELLE 14: CHEM.- ANALYTISCHE CHARAKTERISIERUNG AUSGEWÄHLTER GRUNDWASSERPROBEN (QUARTÄR) IM ZEITRAUM OKT. 2002 BIS JUNI 2004	86
TABELLE 15: KEIMZAHLUNTERSUCHUNGEN 2002 – 2004.....	90
TABELLE 16: NÄHRSTOFFSCREENING	100
TABELLE 17: ABBaurATEN VON KW UND BTEX-AROMATEN IM SÄULENMIKROKOSMOS	103
TABELLE 18: PARAMETERBEDARF DES BIOSCREEN-MODELLS	114

1 Einleitung

1.1 Anlass

Nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) sind Grundwasser-
verunreinigungen, die von Altlasten oder schädlichen Bodenveränderungen
verursacht werden, so zu sanieren, dass dauerhaft keine Gefahren, erhebliche
Belästigungen oder Nachteile entstehen [§ 4, Abs. 3 BBodSchG, 1999].

Auf ungefähr jedem achten Altstandort in Nordrhein-Westfalen, bei dem bis Anfang
1999 eine Sanierungsmaßnahme erfolgte, wurden aktive Maßnahmen zur
Sanierung des Grundwassers – meist mit sogenannten „pump- and treat-
Verfahren“ – durchgeführt [LUA NRW, 2000].

Dabei wurde das gestellte Sanierungsziel im Grundwasserleiter auch bei lange
laufenden Grundwassersanierungsmaßnahmen häufig nicht oder nur
unzureichend erreicht, weil sehr langsam auflösende Schadstoffpools mit lange
andauernder Schadstoffnachlieferung im Untergrund vorkamen.

Für den Sanierungspflichtigen bedeutete dies häufig neben einer Einschränkung
der Grundstücksnutzung einen viel höheren Zeitbedarf und vor allem einen viel
höheren Kostenaufwand als ursprünglich vorgesehen.

In den USA wurden ähnliche Erfahrungen gemacht, wodurch Anfang der 90er
Jahre der Ruf nach alternativen Herangehensweisen bei der Sanierung von
Boden- und Grundwasserverunreinigungen laut wurden (Püttmann et al, 2003).

In Deutschland wiesen bereits 1969 erste Untersuchungsbefunde auf natürliche
Selbstreinigungskräfte (biochemische Zonierung) im Grundwasserabstrom von
Altablagerungen hin [Golwer et al 1969].

Zwischenzeitlich sind in Deutschland zu diesem Aspekt umfangreiche Forschungsprojekte angelaufen (z.B. „KORA“ – Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden), die der Beobachtung nachgehen, dass unter bestimmten Randbedingungen das Gefahrenpotential von Schadstoffen im Grundwasser durch natürlich ablaufende Prozesse vermindert werden kann (ITVA, 2004).

Auf dieser Grundlage wurden fachliche Kriterien und rechtliche Bewertungen als Arbeitsgrundlagen erarbeitet (HULG 2004), aber zur Vorbereitung einer Einbindung der natürlichen Rückhalte- und Abbauprozesse in die Bundesbodenschutzgesetzgebung ist die detaillierte Erfassung von typischen Altlastenstandorten und Altablagerungen wichtig.

Ein Erkenntniszuwachs durch Einzelfallstudien ist notwendig, damit diese passive Dekontaminationsmaßnahme auf eine sichere altlastentechnische Basis gestellt werden kann und die Risiken bei einer Realisierung durch Sanierungspflichtige und Behördenvertreter abschätzbar sind.

Die Möglichkeit zur Durchführung einer Einzelfallstudie ergab sich durch langjährige Boden- und Grundwasseruntersuchungen auf Grundstücken im Stadthafen Essen, die der Stadtwerke Essen AG gehören.

Die Ergebnisse dieser Begutachtung wurden durch die Verfasserin im Jahr 2005 in einem Abschlußbericht dem Umweltamt Essen vorgestellt (Bernholz, 2005).

Die hierfür notwendigen Beprobungen des Grundwassers durch das Ingenieurbüro Kügler aus Essen-Kettwig, die chemischen Analysen durch die Terrachem Essen GmbH und die mikrobiologischen Untersuchungen durch die Abteilung Biotechnologie der Groth & Co GmbH, Itzehoe waren nach fachlicher Weisung und unter Aufsicht der Doktorandin erfolgt.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde die nachfolgende Studie durch die Doktorandin erarbeitet.

1.2 Forschungsgegenstand

Das Ziel der Studie ist, am Beispiel eines branchentypisch kontaminierten Untersuchungsgebietes (Tanklager) die einzelfallspezifischen natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse im quartären Grundwasser der Westuferstrasse im Stadthafen Essen zu erforschen (siehe Anlage 1).

Dieser Ansatz beinhaltet die Beschreibung der natürlichen Standorteigenschaften wie die geohydraulischen und hydrochemischen bzw. physikochemischen Verhältnisse im Bereich der Schadensquelle und der Schadstofffahne mit dem Ziel, die für Natural Attenuation (NA) bedeutsamen Prozesse und deren Auswirkung festzustellen.

Der qualitative und quantitative Abbau von Schadstoffen wird anhand von Felddaten (Vor-Ort-Parameter) und Grundwasseranalysen bestimmt, auf deren Grundlage die Hauptschadstoffe identifiziert werden sowie eine Darstellung ihrer wahrscheinlichen Verteilung in der gesättigten Bodenzone vorgenommen wird und die Reduktion der Schadstofffrachten in Fließrichtung in Raum und Zeit dokumentiert wird.

Des Weiteren wird durch begleitende Laborexperimente (Säulenversuche) der biologische Abbau von organischen Schadstoffen an standorteigenen Boden- und Grundwasserproben nachgewiesen, um zu demonstrieren, dass die Schadstoffe effektiv abgebaut und nicht nur sorbiert bzw. retardiert werden.

Eine abschließende Transport- und Reaktionsmodellierung im Spreadsheet-Format – auf der Grundlage der erhobenen Standortparameter, Felddaten und Analysen - ermöglicht die Identifizierung der dominierenden Natural Attenuation-Prozesse wie die Biodegradation, Advektion, Sorption, Dispersion und Retardation.

Das Transport- und Reaktionsmodell - als Screening-Werkzeug- basiert auf der DOMENICOS Lösung also einer Advektions-Dispersionsgleichung und erlaubt die Berücksichtigung der Grundwasserströmung, einer vertikal ebenen

Schadstoffquelle, der linear isotherme Sorption und der dreidimensionalen Dispersion.

Der biologische Abbau kann mit dem Modell für aerobe und anaerobe Milieubedingungen simuliert werden. Die Berechnung des biologischen Abbaus erfolgt in Näherung als Reaktion 1. Ordnung und als Elektronenakzeptor limitierte Reaktion.

Neben der Ermittlung der Ausdünnungsrate dient das analytische Modell vor allem dazu, Prognosen zum längerfristigen Ausbreitungsverhalten der Fahne zu treffen.

Die zentralen Fragestellungen lauten deshalb:

- Liegt ein NA-Potential im quartären Grundwasser (Emissionsraum) vor?
- Ist das natürliche NA-Abbaupotential am Standort ausreichend hoch?
- Zu welchem Ergebnis kommt die Prognose hinsichtlich der zeitlichen und räumlichen Entwicklung der Schadstofffahne im quartären Grundwasser auf der Grundlage der ermittelten Standortdaten?
- Reicht die vorhandene natürliche Abbau- und Rückhaltekapazität innerhalb des Untersuchungsgebietes aus oder ist eine Stimulierung notwendig?

In den nachfolgenden Kapiteln sollen in Form einer Einzelfallstudie die oben gestellten Kernfragen zu den natürlichen Selbstreinigungsprozessen im quartären Grundwasser eines Modellstandortes (Westuferstrasse im Stadthafen Essen) bewertet und diskutiert werden.

Das Untersuchungsgebiet weist punktuelle und großflächig-diffuse Verunreinigungen des Bodens und des Grundwassers auf.

In dieser Studie kommt den Verunreinigungen durch Mineralölprodukte wie z.B. Dieselmotorenstoffe und Heizöl mit den prioritären Kontaminanten Kohlenwasserstoffe (KW) und monoaromatischen Kohlenwasserstoffe (BTEX-Aromaten) eine besondere Bedeutung zu, da sie auf vielen Altstandorten verbreitet sind.

1.3 Begriffsbestimmungen

Unter dem Begriff **MKW** werden in der vorliegenden Arbeit die monoaromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol und die drei isomeren Xylole (BTEX-Aromaten) sowie die Mineralölprodukte Diesel/Heizöl subsumiert.

Mit dem Begriff **Natural Attenuation** (NA) werden verschiedene physikalische, chemische und biologische Prozesse beschrieben, die ohne menschlichen Eingriff wirken und unter bestimmten Bedingungen zu einer Reduktion von Masse, Toxizität, Mobilität, Volumen von Schadstoffkonzentrationen im Boden und Grundwasser führen (OSWER Directive 1999 und KORA 2005).

Bei diesen in-situ- *Prozessen* wie

- biologischer Abbau
- Fällung
- physikalisch-chemische Zersetzung
- chemisch-biologische Stabilisierung
- Transformation
- radioaktiver Zerfall
- Sorption
- Verdünnung
- Verflüchtigung

muss man zwischen den destruktiven Prozessen (Abbau, Zerstörung bzw. Zerfall, Transformation) und den nichtdestruktiven Prozessen (Advektion, Dispersion, Diffusion, Verflüchtigung und Sorption) unterscheiden (siehe ITVA, 2004).

Der Begriff „**Monitored Natural Attenuation**“, der hauptsächlich von der U.S. Umweltbehörde EPA geprägt wurde, bezeichnet die natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse in Verbindung mit einem sorgfältig kontrollierten und überwachten Sanierungsansatz (siehe U.S. EPA, 2001).

Unter dem Begriff „**Enhanced Natural Attenuation**“ (ENA) werden Handlungen verstanden, die auf den Boden/das Grundwasser einwirken, um dort die Abbauprozesse zu beeinflussen. Die Beeinflussung kann in der Weise geschehen,

dass die Selbstreinigungskräfte initiiert und/oder verstärkt werden (siehe Steiner et al, 2003).

1.4 Rechtliche Einordnung von NA-Prozessen

Die Boden- und Grundwassersanierungen in Deutschland werden aktuell von der Diskussion bestimmt, ob die Nutzung von natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Boden und Grundwasser technisch möglich und rechtlich zulässig sind.

Nachfolgend werden die drei gängigen Ansichten zur bodenschutz- und wasserrechtlichen Stellung von NA-, MNA- und ENA-Prozessen beschrieben:

Eine Rechtsansicht vertritt die Auffassung, dass die Nutzung von NA bzw. MNA als Dekontaminationsmaßnahme gemäß § 2 Abs. 7 Nr. 1 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) einzustufen ist, weil man keinen Unterschied machen dürfe ob natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse relevant sind oder ob die Beseitigung bzw. Verminderung von Schadstoffen durch aktive Dekontaminationsmaßnahmen erfolgt.

Demgegenüber argumentieren die Vertreter der anderen Rechtsansicht, dass sowohl bei Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen als auch bei Dekontaminationsmaßnahmen immer das aktive menschliche Tun in Kombination mit einem technischen Verfahren im Vordergrund stehen muss.

Der Ingenieurtechnische Verband Altlasten e.V. hat deshalb einen Kompromiss veröffentlicht, der Natural Attenuation als Standortgegebenheit einstuft, die im Rahmen der Altlastenbearbeitung (Gefährdungsabschätzung) zu erheben und zu berücksichtigen ist (siehe ITVA, 2004).

Monitored Natural Attenuation wird demnach rechtlich als Schutz- und Beschränkungsmaßnahme gemäß § 2 Abs. 8 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) charakterisiert oder als Überwachungsmaßnahme eingestuft, da die

Untersuchung von NA der Beweissicherung dient und Prognosen zum Abbau und Rückhalt von Schadstoffen im Boden und Grundwasser liefert.

Da bei Enhanced Natural Attenuation aktiv in die natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse eingegriffen wird mit dem Ziel, die Schadstoffe im Boden zu binden und/oder die Abbauprozesse zu initiieren bzw. zu stimulieren, ist der ENA-Prozess als Dekontaminationsmaßnahme im Sinne von § 2 Abs. 7 BBodSchG zu bezeichnen.

Außerdem handelt es sich um einem Eingriff gemäß § 7 WHG, weil Stoffe (Nährstoffe, Elektronenakzeptoren) in das Grundwasser eingeleitet werden, so dass es sich um eine Gewässerbenutzung gemäß § 3 Abs. 1 Nr. 5 WHG handelt.

Für die zukünftige Entwicklung ist maßgebend, dass weder das deutsche Wasserrecht noch die wasserrechtlichen Vorgaben der EU eine Berücksichtigung von NA-Prozessen ausschließen.

Zur Zeit ist der Ermessensspielraum der Behörden so weit reichend, dass die Einbeziehung natürlicher Selbstreinigungskräfte als passive Sanierungsvariante selbstverständlich mit den entsprechenden Überwachungsmaßnahmen bei Altlastenstandorten und Altablagerungen in jedem Fall gegeben ist (Eckhardt et al, 2001).

2. Standortbeschreibung

2.1 Allgemeines Standortdatenblatt

Die Grundstücke des Untersuchungsgebietes liegen im Stadtteil Essen-Bergeborbeck entlang der Westuferstrasse im Stadthafengebiet Essen.



Abb. 1: Lage des Untersuchungsgebietes

Name des Objektes: ehemaliges Betriebsgelände der Kleinholz Recycling GmbH, Tanklager der OmniTank GmbH und die sogenannte „Schwarze Seite“ der KRG-GmbH

Flurstücksangaben

Gemarkung	Flur	Flurstücke
Essen	18	47, 52 bis 55, 80, 83, 136, 172, 207, 211, 222 bis 224

Besitzverhältnisse: Stadtwerke Essen AG, Erbbaurecht Kleinholz Recycling GmbH, Erbbaurecht OmniTank GmbH

Flächengröße:	ca. 39.500 m ²
Grundwasser:	37,74/32,71 mNN mit nordöstlicher Fließrichtung
Vorfluter:	Hauptvorfluter sind das Hafenbecken des Stadthafens Essen in nord-nordöstlicher Richtung gelegen (Entfernung ca. 25 m) und der Rhein-Herne-Kanal im Norden, ca. 2 km Entfernung.
Topographie:	Ebenes Gelände, das von Süden nach Norden von rund 40 mNN auf 36,50 mNN abfällt.
Art und Grad der Versiegelung:	überwiegend mit Beton, Asphalt und Verbundpflaster versiegelt (ca. 80 %); Restflächen geschottert (Gleise) oder Anpflanzungen (ca. 20 %)
Nutzung:	Industrie- und Gewerbebetriebe

2.2 Historie

Nach den Aktenbeständen der Stadt Essen (Altlastenkataster) stellt sich die Nutzungshistorie des Gebietes wie folgt dar (H. Nendza und Partner, 1989):

Bis zum Ende der 20er Jahre war das Untersuchungsgebiet weitgehend ungenutzt und wurde bis 1935 als Weide- und Auenland genutzt.

Erst 1935, mit dem Ausbau des Essener Stadthafens, erfolgte eine Überschüttung der Flächen mit bindigen Böden (Schluff und Mergel), dem Baggergut der Auskofferungsarbeiten.

Zwischen 1935 und 1945 wurden die Flächen des Untersuchungsgebietes als Pionierpark der Wehrmacht genutzt. Neben der Wartung von Motoren und Geräten erfolgte hier auch die Reinigung und Reparatur von Pioniermaterial.

Aus dieser Zeit stammt auch ein provisorisches unterirdisches Entwässerungssystem.

Aufgrund der schweren Bombenangriffe während des Krieges kam es häufig zu einer Umschichtung des oberflächennahen Bodenmaterials und zu einem Verfüllen und Einplanieren von Bombentrichtern.

Nach dem Krieg wurden die Flächen des Untersuchungsgebietes zur Egalisierung mit Bergematerial und unsortiertem Trümmerschutt überschüttet. Des Weiteren wurde eine ausgedehnte Gleisanlage gebaut, die heute noch von der Stadtwerke Essen AG betrieben wird.

Ab 1950 wurde durch die Kleinholz & Co. GmbH mit dem Bau einer Crack- und Destillationsanlage begonnen. Zwischen 1950 und 1965 erfolgte der Bau der östlichen und westlichen Tankfelder mit den Tanks A bis T in denen Teer, Bitumen, Öle, Benzine, Lösungsmittel, Säuren und Laugen gelagert wurden, und einer Bitumenanlage mit entsprechenden Verladeeinrichtungen. Die südlich anschließenden Tankfelder wurden abschnittsweise ab 1952 errichtet.

Gemäß einem Änderungsantrag aus dem Jahr 1978 erfolgte eine Umstellung des zentral gelegenen Betriebes zu einer Aufbereitungsanlage für Sondermineralöle sowie für eine petrochemische Produktion. Dies bedeutete, dass alle ölhaltigen Rückstände, die flüssig bis pumpfähig waren, aufgearbeitet wurden.

Im Jahr 1979 kam es zu einer Grundstücksteilung.

Die südlichen Grundstücksbereiche wurden von den Firmen Elf (bis 1983), Ruhrtanklager Kaufer (bis 1989) und OmniTank GmbH (ab 1990) für die Lagerung und den Umschlag von Benzinen genutzt.

Die nördliche Grundstückshälfte blieb weiterhin bis zum Insolvenzverfahren im Jahr 2000 die Betriebsfläche der Kleinholzrecycling GmbH zur Aufbereitung für Sondermineralöle.



Abb. 2: Luftbild vom Untersuchungsgebiet

Die östlichen Flächen wurden von den Firmen Elf (bis 1983), Ruhrtanklager Kaufer (bis 1989) und OmniTank GmbH (ab 1990) als Hoch- und Tieftanklager genutzt. Seit dem Jahr 2001 handelt es sich bei der östlichen Fläche um eine Industriebrache.

2.3 Geologie

Das Untersuchungsgebiet gehörte in der Kreidezeit zum marin-geprägten Münsterländer Becken, so dass sich im tieferen Untergrund auflagernd auf dem karbonischen Festgestein (Ton- und Sandsteine) Kreidesedimente finden. Hierbei handelt es sich um Grünsandmergel und glaukonitische Sande in unterschiedlicher Verfestigung. Erfahrungsgemäß gibt es Feststeinsbänke von 1,0 m Mächtigkeit, die mit Lockersedimenten wechsellagern. Die Kreideschichten des Münsterländer Becken fallen mit wenigen Graden nach NNW ab. Die Mächtigkeit der

Kreidesedimente nimmt von der Ruhr, wo sie nur in Teilbereichen erhalten sind, nach Norden hin zu (siehe Geologische Karte Blatt Essen).

Im Untersuchungsgebiet dürfte die Mächtigkeit bereits mehrere Dekameter betragen.

Im Quartär wurden die kretazischen Grünsandmergel von fluviatilen Sanden und Lehmen überdeckt. Diese weisen im Untersuchungsgebiet eine Mächtigkeit von 3 m bis 7 m auf. Die Lehme und Sande enthalten örtlich organische Bestandteile (Wurzelreste, Torf etc.). Im Rahmen der vorangegangenen Untersuchungen wurden Torfschichten bis zu einer Mächtigkeit von 40 cm festgestellt. Diese sandigen, lehmigen und organischen Ablagerungen sind, wie es für fluviatile Sedimente typisch ist, in der Mächtigkeit sehr unterschiedlich ausgebildet und engräumig miteinander verzahnt (HPC/IBK, 2001).

Zum besseren Überblick ist die Höhenlage des Grundwasserstauers (Mergel der kretazischen Schichten bzw. der darüber liegenden Schluffe) in dem Profilschnitt Süd – Nord der **Abbildung 3** graphisch dargestellt.

Die Oberfläche des Grundwasserstauers fällt von Süden nach Norden – zu einem Tiefpunkt im NW-Teil des ehemaligen Kleinholz-Geländes mit einem weiteren Tiefpunkt im Bereich der „Schwarzen Seite“ – zum Hafenbecken ab.

Insbesondere südlich der Tankfelder 1, 7 – 14 und 2 – 6 ist eine Verflachung des Reliefs sowie eine Art „Höhenrücken“, der nach Osten und Westen abfällt, zu beobachten. Diese Morphologie könnte die Ursache für die teilweise nach Westen und Osten abbiegende Grundwasserfließrichtung sein.

Im gesamten Untersuchungsgebiet, das eine langjährige industrielle Nutzung aufweist, sind oberflächlich ca. 0,3 m bis 2,70 m mächtige anthropogene Auffüllungen vorhanden. Die Auffüllungen bestehen aus Umlagerungsböden von sandiger und lehmiger Konsistenz, in denen Bauschutt, Bergematerial, Schlacken, Aschen, Holz und organisches Material ungeregelt enthalten sind.

NATÜRLICHE ABBAU- UND RÜCKHALTEPOTENTIALE IM QUARTÄREN GRUNDWASSER
DER WESTUFERSTRASSE IM STADTHAFENGEBIET ESSEN

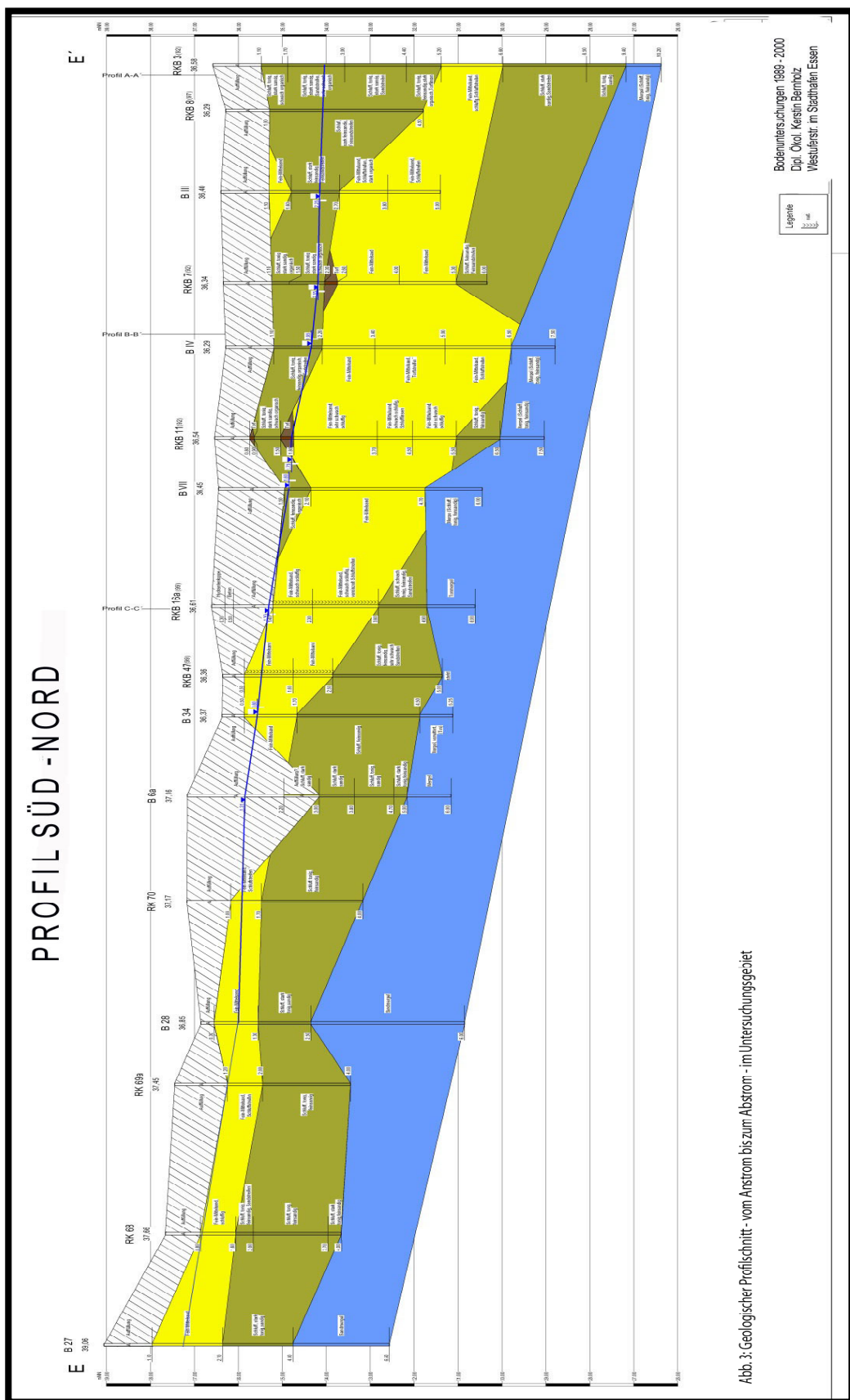


Abb. 3: Geologischer Profilschnitt - vom Anstrom bis zum Abstrom - im Untersuchungsgebiet

Durch die Auffüllung der Grundstücke wurde ein einheitliches Geländeniveau von 36,50/40,0 mNN hergestellt und ein größerer Grundwasserflurabstand erzielt, um eine Bebauung des Geländes zu ermöglichen.

Die Oberflächen sind – aufgrund der gewerblichen Nutzung – großräumig mit Asphalt, Beton, Gebäuden, Anlagen und Tanks/Tanktassen versiegelt.

Pedologisch betrachtet, handelte es sich bei den ursprünglichen Böden – aufgrund der hohen Grundwasserstände – um Gleye. Hierbei handelt es sich um mineralische Grundwasserböden mit einem A_h-G_o-G_r-Profil, deren wichtigstes Merkmal die Oxidations- und Reduktionszonen sind, die sich durch höhere Redoxpotentiale über dem Grundwasser und niedrige Potentiale im Grundwasserbereich kennzeichnen lassen.

In höher gelegenen Bereichen des Untersuchungsgebietes konnten sich Braunerden ausbilden, die ein A_h-B_v-C Profil aufweisen.

Die Braunerden sind das Ergebnis einer fortgeschrittenen Bodenentwicklung, wobei die Verbraunung im B_v-Horizont das Ergebnis von Eisenfreisetzung aus primären Silikaten und der Bildung von Fe-Oxiden und –Hydroxiden ist, die andere Minerale umhüllen oder Koagulate bilden. Ein zweites Kennzeichen ist die Tonmineralneubildung. Die Verbraunung und Tonmineralbildungen finden auch in dem Ah-Horizont statt. Allerdings überlagert die Farbe der organischen Substanz die Verbraunung, so dass es zu unscharfen Übergängen zwischen dem A_h-B_v-Horizont kommt (Scheffer und Schachtschabel, 1998).

Aufgrund der Bodensystematik und der Bodenarten sind nachfolgende bodenkundliche Kennwerte am Untersuchungsstandort maßgeblich:

Bodenart	Anschüttung	U, fs	fS – mS, u	T, u
Luftkapazität [Vol. %]	16 - 21	6 - 8	19 - 27	4 - 10
Feldkapazität [l/ m ³]	< 130	260 - 390	130 - 260	390 - 520
Gesamtporenvolumen	40 - 50	36 - 50	31 - 41	40 - 57
k-Wert [m/s]	10 ⁻³ – 10 ⁻⁷	10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁷	10 ⁻⁴ bis 10 ⁻⁵	10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁹
Lagerungsdicht [t/m ³]	0,1 – 2,12	0,16 – 1,79	0,13 – 1,87	0,22 – 1,62

Anmerkung: aus: Bodenkundliche Kartieranleitung, 1982: A= Anschüttung; fs U = feinsandiger Schluff; fS – mS = Fein- bis Mittelsande; u T = schluffiger Ton

Tabelle 1: Bodenkundliche Kennwerte (aus: Bodenkundliche Kartieranleitung, 1982).

Unter der Luftkapazität wird der Porenraum verstanden, der bei der Feldkapazität mit Luft erfüllt ist (Groporen $\varnothing > 50 \mu\text{m}$) und der gleichzeitig die Speicherkapazität für Grund- und Stauwasser darstellt (Prinz, 1991).

Die Anschüttung und der Fein- bis Mittelsand im Untersuchungsgebiet besitzen demnach eine hohe Speicherkapazität ($> 18 \text{ Vol.-%}$), während der Schluff eine mittlere Speicherkapazität aufweist und der Ton über eine geringe Luftkapazität verfügt.

Die Feldkapazität ist die Wassermenge, die ein Boden gegen die Schwerkraft zurückhalten kann. In diesem Wasser können Stoffe, die der Boden nicht adsorptiv festhalten kann, gelöst sein. Die Feldkapazität ist daher auch ein Maß für die Fähigkeit des Bodens, die Verlagerung derartiger Stoffe in den Untergrund zu verhindern (Schroeder, 1983).

Aufgrund der Heterogenität der angeschütteten Böden mit einem hohen Anteil an grobkörnigen-steinigen Bodenmaterialien ist die Feldkapazität sehr gering. Auch in den unterlagernden Fein- bis Mittelsanden herrscht eine geringe Feldkapazität, während in den Schluffböden und dem Mergelgestein eine hohe Fähigkeit zur Adsorption von Wasser und Stoffen vorhanden ist.

Der Porenraum bestimmt die Wasserkapazität und -bewegung sowie den Gasaustausch und stellt den Besiedlungsraum für die Mikroorganismen dar. Bei einer Durchlässigkeit von $k \geq 10^{-2} \text{ m/s}$ ist der gesamte Porenanteil durchflusswirksam (Gisi, 1990). Der Porenanteil in der Anschüttung und den Tonen (Verwitterungsschicht des Mergels) ist sehr hoch, wobei nur in der Anschüttung ein durchströmbarer Porenanteil (Grob- und Mittelporen) vorkommt, während im Ton die Fein- und Mittelporen dominieren.

Die am Standort kartierten feinsandigen Schluffe und Fein- bis Mittelsand verfügen über ein günstiges Verhältnis von Substanz- und Porenvolumen, denn die Aufteilung des Porenvolumens fällt in Richtung Grob- und Mittelporen aus. Diese Poren sind – je nach dem Durchmesser der Poren – in der Lage langsam bis schnell zu dränieren und ein verfügbares Haftwasser vorhalten zu können, welches u.a. für die mikrobiologischen Abbauprozesse benötigt wird.

Die Angaben zum Durchlässigkeitsbeiwert (k-Wert) weisen die Anschüttung und die Fein- bis Mittelsande als stark durchlässig auf, während die feinsandigen Schluffe und die tonhaltigen Böden als mittel durchlässig bis gering durchlässig zu bezeichnen sind.

2.4 Hydrologie

Im Untersuchungsgebiet sind grundsätzlich drei Grundwasserleiter zu erwarten. Ein tiefes Kluftgrundwasser im karbonischen Festgestein ist für die derzeit anstehende Beurteilung irrelevant. Von den geklüfteten Feststeinsschichten der Kreide ist ein unter Druck stehendes Kluftgrundwasser bekannt.

Dieses wird zum überlagernden Quartär in der Regel durch mehrere Meter mächtige verwitterte Kreidesedimente abgedichtet. Dabei handelt es sich um meist noch kalkhaltige, tonige Schluffe mit Durchlässigkeiten von geschätzt $k = 1 \times 10^{-9}$ m/s.

Aufgrund der geringen Durchlässigkeiten ist keine Gefährdung des Grundwasserleiters in der Kreideablagerung anzunehmen.

Der oberste Grundwasserleiter ist im nördlichen Essener Stadtgebiet von untergeordneter wirtschaftlicher Bedeutung. Es handelt sich um Grundwasser, das nur mit wenigen Metern Mächtigkeit innerhalb der quartären Lockersedimente fließt (siehe Ingenieurgeologische Karte, Blatt Essen).

Unter der Annahme eines mittleren jährlichen Niederschlags von 800 mm und einer Verdunstung von 550 mm sowie unter Berücksichtigung einer Grundstücksversiegelung von 80% errechnet sich eine Grundwasserneubildungsrate von $3.800 \text{ m}^3/\text{a}$, dies entspricht einer täglichen Neubildungsrate von $10 - 11 \text{ m}^3$.

Das Grundwasser im Untersuchungsgebiet nutzt bevorzugt die sandigeren und, wenn vorhanden, die kiesigen Schichten, während die dazwischen vorkommenden

Auenlehme, die lateral und vertikal mit den Sanden verzahnt sind, eher als Grundwasserstauer wirken (siehe Profilschnitt der **Abbildung 3**).

Der eigentliche quartäre Grundwasserleiter ist im Untersuchungsgebiet daher nur 0,8 m bis max. 5,0 m mächtig. Die Ergiebigkeit des Grundwasserleiters ist als gering einzustufen.

Durch die Hochflutlehme und den inhomogenen Aufbau des Aquifers finden kleinräumige Umlenkungen des quartären Grundwassers statt, so dass keine einheitliche Fließrichtung feststellbar ist. Gemäß der Hydrogeologischen Karte, Blatt Essen, fließt das Grundwasser von einem Hochpunkt südwestlich der untersuchten Grundstücke in nordnordöstliche Richtung zum Stadthafen.

Im Rahmen der Grundwasserüberwachung von Oktober 2002 bis November 2004 wurden mehrere Stichtagsmessungen durchgeführt. Die restlichen Grundwassergleichenpläne aus den Jahren 2002 und 2003 sind in der Anlage 9.3 beigelegt.

Der Grundwassergleichenplan bestätigt den oben genannten Grundwasserzufluss aus südwestlicher Richtung. Das Grundwassergefälle beträgt i. M. knapp 1 %.

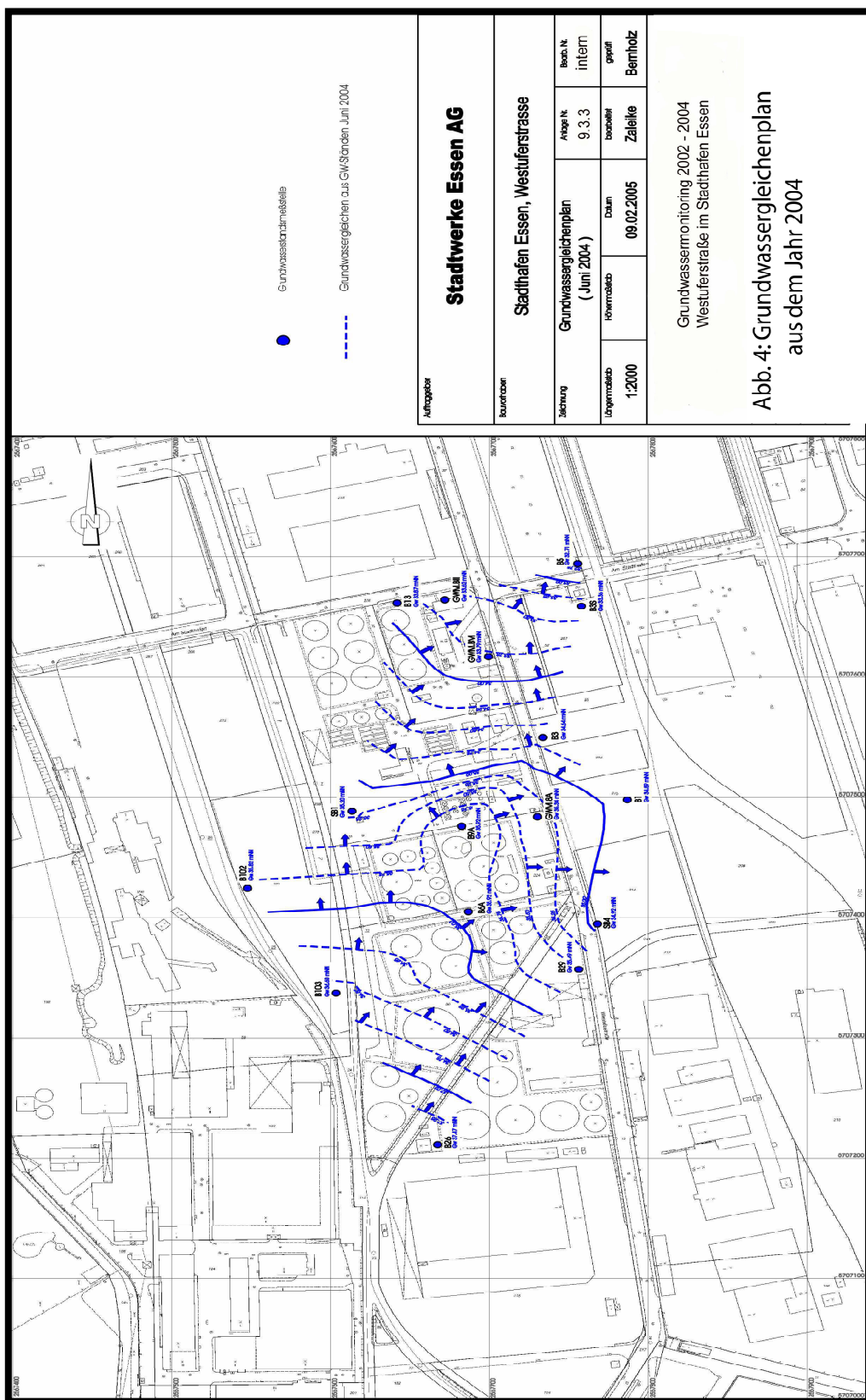
Im Bereich der Tankfelder 1, 7 – 14 und 2 – 6 liegt ein Grundwasserhochpunkt vor, der durch die Versickerung von Niederschlägen erklärt werden kann.

Zwischen den Tankfeldern 15 – 18/21 – 23 und 1,7 – 14/2 – 6 teilt sich der Grundwasserstrom in einen in nördliche Richtung abfließenden Hauptstrom und einen in Richtung Osten zur Westuferstr. abfließenden Teilstrom.

Im Bereich der Grundstücksgrenze OT/KRG fließt das Grundwasser hauptsächlich in nördliche Richtung ab. Weiter nördlich schwenkt der Hauptstrom ebenfalls in Richtung Nordnordost in das Gelände der „Schwarzen Seite“ und dann zum Hafenbecken ab.

Mit dieser Änderung der Fließrichtung geht ein Grundwasserzustrom in das KRG-Grundstück aus westlicher Richtung einher.

NATÜRLICHE ABBAU- UND RÜCKHALTEPOTENTIALE IM QUARTÄREN GRUNDWASSER
DER WESTUFERSTRASSE IM STADTHAFENGEBIET ESSEN



2.5 Schadstoffinventar in der ungesättigten und gesättigten Bodenzone

Aufgrund der Nutzung der Grundstücksflächen zur Aufbereitung, Lagerung und dem Umschlag von Ölen, Benzin sowie in geringen Anteilen von Bitumen, Lösungsmitteln und Teer, treten als Schadstoffgruppen überwiegend aliphatische und monoaromatische Kohlenwasserstoffe als sogenannte Hauptkontaminanten in der ungesättigten und gesättigten Bodenzone auf, während sehr lokal in der ungesättigten Bodenzone chlorierte Kohlenwasserstoffe, polyzyklisch aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Schwermetalle nachgewiesen wurden (HPC/IBK, 2001).

Auf den nachfolgenden Seiten wird das Rückhalte- und Abbauverhalten der Hauptkontaminanten beschrieben, weil sie den Schwerpunkt der nachfolgenden Untersuchungen darstellen, während die Begleitverunreinigungen (CKW, PAK und Schwermetalle) innerhalb der gesättigten Bodenzone eine untergeordnete Bedeutung haben und deshalb nicht weiter charakterisiert werden.

Die Wasserlöslichkeit der Aliphaten schwankt zwischen 5 und > 100 mg/l, weil die Mobilität der Mineralölkohlenwasserstoffe (KW, einschließlich der BTEX-Aromaten) stark von deren Kettenlänge bzw. Molekulargewicht abhängt.

Mit zunehmender Kettenlänge, Verzweigungsgrad bzw. Molekulargewicht wird die Mobilität der Aliphaten geringer, da die Wasserlöslichkeit und die Flüchtigkeit (Dampfdruck) abnehmen.

Die Aliphaten liegen in der ungesättigten und gesättigten Bodenzone meistens als Phase vor, weil sie mit Wasser nicht mischbar sind. Bei hohen Konzentrationen stehen die Phasen über die Bodenporen miteinander im Kontakt, während bei niedrigeren Konzentrationen die Phasen tröpfchenartig zwischen den Bodenpartikeln verteilt sind (H.P. Blume, 1990).

Aufgrund der geringeren Dichte als Wasser und der Phasenbildung kommen die Aliphaten überwiegend im Kapillarraum – als aufschwimmende Phase (L-NAPL) – vor, während die gut wasserlöslichen Komponenten aus der Phase in das Sicker- und Grundwasser diffundieren.

Die Akkumulierbarkeit der längerkettigen Aliphaten ist als gut einzustufen, weil sie stark an Bodenpartikeln und Humus adsorbiert werden können.

Die Bioverfügbarkeit nimmt dementsprechend bei längerkettigen MKW ($C > 17$) ab. Am besten biologisch abbaubar sind die Verbindungen mit Kettenlängen von C_{10} bis C_{16} , während bei den kurzkettigen Kohlenwasserstoffen ($C_4 - C_9$) die Flüchtigkeit den dominierende Abbauparameter darstellt (A.V. Hirner et al, 2000)

Der biologische Abbau der Aliphaten in der ungesättigten Bodenzone erfolgt überwiegend aerob.

Im Grundwasser wird der Abbau der Kohlenwasserstoffe aufgrund der geringen Löslichkeit von Sauerstoff im Wasser überwiegend durch anaerobe Prozesse gesteuert, wobei dieser Abbau (Nitrat-, Sulfat-, Fe(III)-Reduktion) wesentlich langsamer verläuft als unter aeroben Bedingungen (HLUG, 2004)

Beim biologischen Abbau der Alkane werden die Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff und durch Hydrolasen zu Alkoholen oxidiert. Die Alkohole werden über Aldehyde weiter zu Fettsäuren umgesetzt. Die Fettsäuren werden dann unter Energiegewinn stückweise weiter abgebaut (U. Obst et al, 1997.).

Die Alkene, deren Doppelbindungen zunächst aufgebrochen werden, werden über Epoxide zu Fettsäuren oxidiert, die mikrobiell schnell abgebaut werden.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe (Benzol und seine Homologe) sind in dem zu bewertenden Fall wasserlöslicher als die aliphatischen KW-Bestandteile. Die Wasserlöslichkeit liegt zwischen 152 und 1780 mg/l bei einem Dampfdruck bei 20 ° C von 7 - 100 mbar.

Die höchste Freisetzungsrates weist Benzol auf, gefolgt von Toluol, Xylol, Ethylbenzol und Styrol.

Die Geoakkumulation (Oktanol-Wasserverteilungskoeffizient: 135 – 1600) ist als mäßig zu bewerten, weil die Sorption an Böden und organischen Bodenbestandteilen vergleichsweise gering ist.

Der erhöhte Dampfdruck der BTEX-Aromaten führt im Grundwasser zu einem Entweichen der Monoaromaten über die Kapillarzone in die Atmosphäre.

Vergleichbar mit den aliphatischen Kohlenwasserstoffen besitzen auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe eine geringe Dichte, so dass sich im Grundwasser aufschwimmende Phasen ausbilden.

Die BTEX-Aromaten sind mikrobiell gut abbaubar. Unter aeroben und anaeroben Bedingungen wird am besten Toluol abgebaut, danach folgen Ethylbenzol, Benzol, Xylol und Styrol.

Der biologische Abbau der aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgt hauptsächlich aerob. Die BTEX-Aromaten werden dabei über drei Stufen metabolisiert.

In der ersten Stufe des Abbaus findet eine Oxidation mit molekularem Sauerstoff statt. Durch eine Dioxigenase wird Bezoldihydrodiol gebildet. Danach wird durch Dehydrierung das Catechol (Brenzkatechin) gebildet.

In der zweiten Stufe wird der Ring des Catechols unter dem Verzehr von Sauerstoff zwischen den beiden Hydroxylgruppen oder zwischen einer OH-Gruppe und einem C-Atom gespalten.

In der dritten Stufe werden die offenkettigen Verbindungen weiter in Säuren und Aldehyde gespalten, die anschließend in den Stoffwechsel der Mikroorganismen eingeschleust werden (U. Obst, 1997).

	Benzin ca. C ₅ – C ₁₀	Kerosin ca. C ₈ – C ₁₇	Diesel, Heizöl ca. C ₉ – C ₂₄	Schmieröl > C ₁₇
Wasserlöslichkeit (mg/l)	100 - 500	ca. 10 - 100	ca. 5 - 20	
Siedebereich (°C)	36 - 175	150 - 280	160 - 390	300 - 525
Dichte	0,7	0,8	0,8	0,9

Tabelle 2: Chemisch-physikalische Daten von Mineralölprodukten

2.6 Schadstoffkonzentration und Schadstoffverteilung im grundwasserbeeinflussten Boden (Standortcharakteristik)

Ab 1988 bis 2000 wurde das Untersuchungsgebiet mittels Bohrungen und Probennahmen repräsentativ untersucht (Erdbaulaboratorium Essen, Ingenieurbüro Kügler, Harres Pickel Consult : 1988 – 2001).

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden die anthropogenen Auffüllungen, die quartären feinsandigen z.T. organischen Schluffe und die schluffigen Feinsande sowie der kretazische Mergel durchteuft.

In den unten dargestellten Schadstoffverteilungsplänen sind die Grundstücksbereiche farblich markiert, in denen Kohlenwasserstoff- und BTEX-Belastungen oberhalb der grundwassergesättigten Bodenzone nachgewiesen wurden.

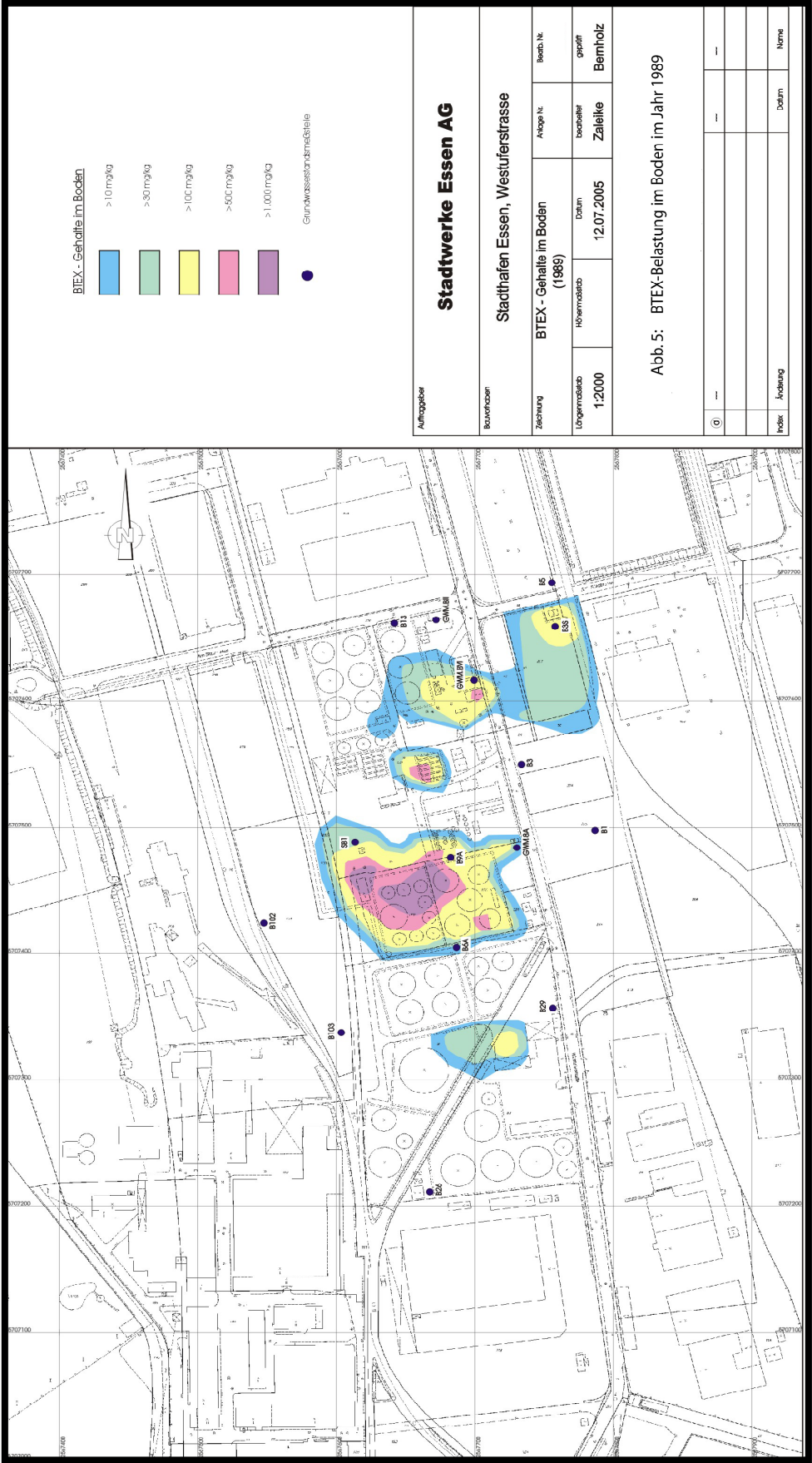
Durch die visuelle Darstellung von Bodenanalysen und insbesondere durch die Abgrenzung der einzelnen Konzentrationsbereiche können örtlich von der Darstellung abweichende Verhältnisse auftreten.

Generell kann man aber davon ausgehen, dass auch das direkte Umfeld eines Untersuchungspunktes ähnliche Belastungen aufweist wie der untersuchte Bereich.

In der Mitte des Untersuchungsgebietes liegt der zentrale BTEX-Quellbereich. Es handelt sich im Wesentlichen um das Tankfeld 1 bis 14 sowie um das unmittelbare Umfeld. Daneben kommen in Höhe der Tanks 1 – 5 und der ehemaligen Heizzentrale örtliche BTEX-Einträge vor.

Im Quellbereich liegen die Konzentrationen im obersten Bodenmeter zwischen 794 und 1283 mg/kg BTEX und nehmen zur Tiefe (> 1.0 m bis 2,50 m. u. GOK) auf 9.5 bis 95,6 mg/kg BTEX ab.

NATÜRLICHE ABBAU- UND RÜCKHALTEPOTENTIALE IM QUARTÄREN GRUNDWASSER
DER WESTUFERSTRASSE IM STADTHAFENGEBIET ESSEN



Eine vergleichbare Belastungshöhe weisen die beiden örtlichen Linsen mit 923 – 1256 mg/kg BTEX auf, allerdings sind die BTEX-Aromaten in diesen Bereichen bereits bis in eine durchschnittliche Tiefe von ca. 2.0 m u. GOK eingedrungen.

Da die BTEX-Messergebnisse nur als Summenparameter vorliegen, konnte keine Aufschlüsselung hinsichtlich der einzelnen BTEX-Komponenten wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol vorgenommen werden.

Die Kohlenwasserstoffverteilung zeigt - gegenüber der BTEX-Verteilung - eine wesentlich großflächigere diffuse Ausbreitung und eine Verschiebung der Schadensschwerpunkte in nordwestliche bis nordöstliche Richtung des Untersuchungsgebietes.

In den vier Quellbereichen liegen die Kohlenwasserstoffgehalte über 5.000 mg/kg KW und erreichen Höchstkonzentrationen von 24.000 mg/kg KW. Die Eindringtiefe der Schadstoffe liegt hauptsächlich innerhalb des ersten Meters und reicht punktuell bis in Tiefen von maximal 3.0 m u. GOK.

In den KW- und BTEX-Quellbereichen (Schadenstyp I) ist generell ein Konzentrationsgefälle von der Oberfläche zur gesättigten Bodenzone nachweisbar.

Der massive Mineralöleintrag (einschl. BTEX) von der GOK führt zu Beginn der Untersuchungen zu einer hohen Residualsättigung in der ungesättigten Zone, zu einer großflächig aufschwimmenden Phase sowie zu einer Schadstofffahne im Abstrom (siehe Abb. 7).

In den angrenzenden beaufschlagten Grundstücksbereichen (Schadenstyp II) sind keine direkten Einträge von der Oberfläche nachweisbar, weil die in diesen Bereichen vorkommende Lehmschicht als natürliche Dichtung wirken und eine Tiefenverlagerung verhindern bzw. verzögern und mehr zu einer horizontalen Ausbreitung führen. Zeitweise aufschwimmende mobile Phasen auf dem Grundwasserspiegel und eine geringe bis mittlere Residualsättigung im Grundwasserschwankungsbereich sind charakteristisch.

NATÜRLICHE ABBAU- UND RÜCKHALTEPOTENTIALE IM QUARTÄREN GRUNDWASSER
DER WESTUFERSTRASSE IM STADTHAFENGEBIET ESSEN

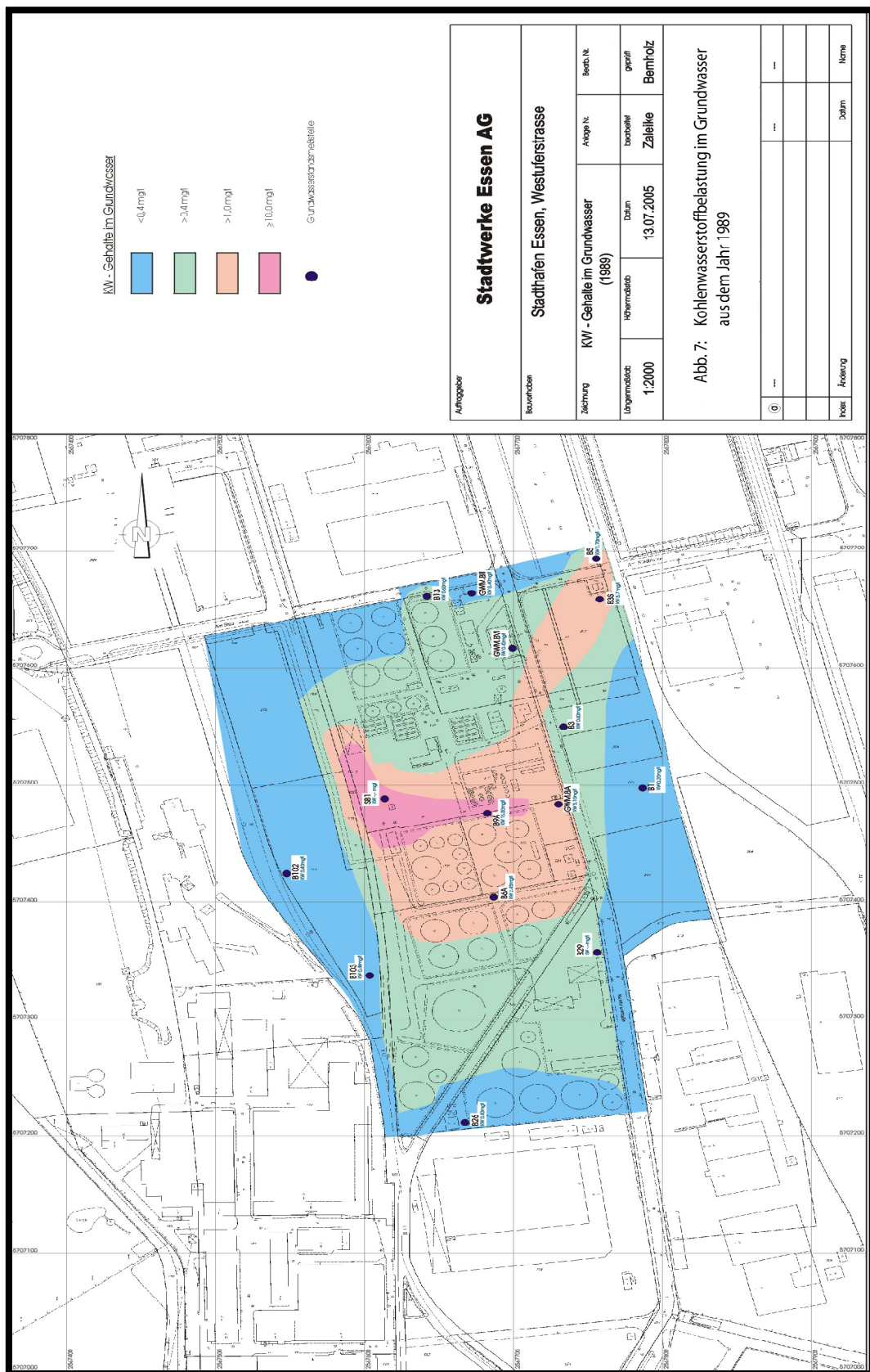


Des Weiteren spielen rein über den Grundwasserstrom eingetragene Schadstoffe (Sekundärbelastungen) eine Rolle. Dieser Schadenstyp III zeichnet sich durch eine geringe bis mittlere Verunreinigung im Kapillarraum und im Grundwasser aus, die Böden der ungesättigten Bodenzone sind unbeeinflusst.

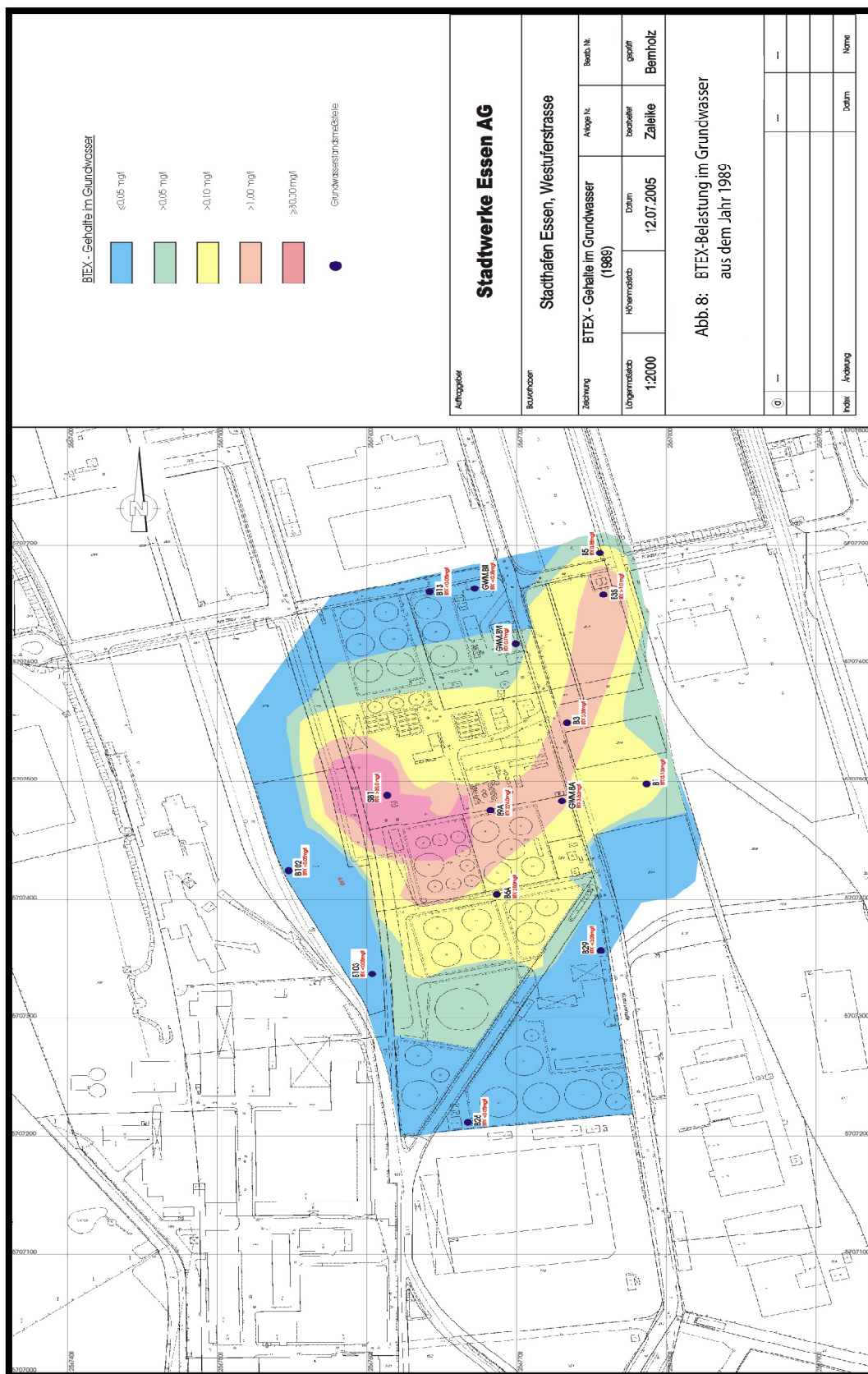
In allen drei Schadenstypen stellen sich mit der Zeit Gleichgewichte ein, die durch die Nachlieferung von Sickerwasser, durch seitlich zuströmendes Grundwasser und durch die biologischen Um- und Abbauvorgänge verschoben werden (R. Wienberg, 1999).

Des Weiteren kann man davon ausgehen, dass nur die Stoffe im Emissionsraum des Grundwassers einem weiteren Transport unterliegen, die unter den gegebenen geohydrochemischen Bedingungen sehr stabil und sehr mobil sind (Kerndorff et al 1993).

NATÜRLICHE ABBAU- UND RÜCKHALTEPOTENTIALE IM QUARTÄREN GRUNDWASSER
DER WESTUFERSTRASSE IM STADTHAFENGEBIET ESSEN



NATÜRLICHE ABBAU- UND RÜCKHALTEPOTENTIALE IM QUARTÄREN GRUNDWASSER
DER WESTUFERSTRASSE IM STADTHAFENGEBIET ESSEN



3. Belastungssituation im Grundwasser (1989 bis 2004)

Die Belastungssituation im Untersuchungsgebiet ist geprägt durch teilweise erhebliche oberflächennahe und tiefgründige heterogen verteilte Kontaminationen im Boden und Grundwasser.

Bei den Schadstoffen handelt es sich insbesondere um Kohlenwasserstoffe (KW) und BTEX-Aromaten (BTEX) sowie um punktuelle Einträge von polyzyklisch-aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen (LHKW), die aber in der nachfolgenden Studie nicht weiter beschreiben werden.

Die Kontaminationsschwerpunkte bilden die Bereiche der ehemaligen und derzeitigen Tankanlagen neben Umschlagstationen und Aufbereitungsanlagen, in denen Benzin, Heizöl, Dieselöl, Schweröle und teilweise Bitumen gelagert bzw. behandelt wurden.

Im Rahmen des Grundwassermonitorings wurden insgesamt 16 Messstellen seit Oktober 2002 bis November 2004 beprobt und chemisch/analytisch charakterisiert.

Die Messstellen sind als 2“ bis 6“ Pegel/Brunnen ausgebaut und erfassen das Grundwasser in den quartären Schichten.

Unter der anthropogenen Anschüttung folgt entweder ein stark sandiger, zum Teil organischer Schluff oder schluffige Fein- bis Mittelsande, die zur Tiefe hin in die tonigen bis tonfreien Schluffschichten des Quartärs übergehen. In den feinsandigen Schluffen und den schluffigen Sanden bewegt sich das quartäre Grundwasser.

Der unterlagernde Kreidemergel, in seiner Ausbildung als grüner, halbfester, toniger, feinsandiger Schluff, steht im Bereich des Messstellenendausbaus an.

Für den Messstellenausbau wurden entweder Stahl- oder HDPE-Aufsatzrohre, HDPE-Filterrohre und HDPE-Sumpfrohren verwendet, wobei die Filterstrecke in den Messstellen bis über den Grundwasserspiegel reichte.

Oberhalb der Filterstrecke wurde eine Tondichtung im Grenzbereich Auffüllung/gewachsener Boden bzw. an der Geländeoberkante eingebaut, um Regenwassereinflüsse und Sickerwassereintritte auszuschließen.

Die Beprobung des Grundwassers erfolgte auf der Grundlage der DIN 38 402 – A 13 bzw. den Richtlinien zur Grundwasserbeprobung der LWA (1993). Dies bedeutete, dass zunächst der Ruhewasserstand im Pegel/Brunnen ermittelt wurde. Danach wurde der Pegel/Brunnen klargespült bis ein Mehrfaches des Pegel-/Brunneninhaltes abgepumpt war.

Während des Abpumpens wurden die Vor-Ort-Parameter laufend überprüft bis sich die Werte in einem konstanten Bereich einpendelten.

Anschließend erfolgte die Beprobung des Grundwassers, welches - ohne Verwirbelungen - in braune Glasflaschen abgefüllt wurde.

Die Proben wurden dunkel und kühl gelagert/transportiert sowie am Entnahmetag dem Untersuchungslabor (Terrachem Essen GmbH) zur chemischen Untersuchung überstellt.

Die chemischen Untersuchungen an den Grundwasserproben erfolgten nach den Vorschriften des BBodSchG/BBodSchV, die in dem Anhang 1, Pkt. 3 „Untersuchungsverfahren“ detailliert erläutert sind (BBodSchG/BBodSchV, 1999).

Eine Gesamtdarstellung und Zusammenfassung der chemischen Untersuchungsergebnisse zu den Grundwasserproben aus den Jahren 1989 – 2004 geht aus den Tabellen 3 - 7 hervor.

Neben der Schadstoffentwicklung vom Anstrom bis zum Abstrom an den einzelnen Brunnen werden die Biodegradationsraten im Quellbereich, am Fahnenrand und im Abstrom beschrieben.

Hierbei handelt es sich um die Dokumentation der Abbaurate der organischen Schadstoffe, die über die Beziehung der Konzentration gegen die Zeit bestimmt wird.

In dem Fall einer schrumpfenden Fahne ist die Rate der abgebauten bzw. retardierten Schadstofffrachten größer als die Rate der mobilen, freigesetzten Schadstofffrachten im Grundwasserabstrom.

Dabei ergibt sich folgende rechnerische Beziehung zwischen der zeitlichen Entwicklung und dem natürlichen Abbau bzw. der Rückhaltung, die auch als „First-Order Decay“ bezeichnet wird (TNRCC Regulatory Guidance, 2001). Ein Kennzeichen des First Order Decay ist die exponentielle Zu- oder Abnahme der Konzentration mit der Zeit, die von der Substratkonzentration bestimmt wird. Die Konzentration C_t zum Zeitpunkt t (Regressionsanalyse) wird als natürlicher Logarithmus der Schadstoffkonzentration gegen die Zeit aufgetragen:

$$C(t) = C_0 e^{-kt}$$

wenn,

C_0 = Anfangskonzentration (mg/l)

C_t = Konzentration zum Zeitpunkt t

k = Abbaukonstante 1. Ordnung (pro Jahr)

t = Zeit seit Beginn (in Jahren)

Die mit diesem Verfahren ermittelte Biodegradationsrate, die auf dem Prinzip der Konzentration gegen die Zeitkonstante beruht, kann verwendet werden:

- um zu zeigen, ob NA-Prozesse vorhanden sind
- um Vorhersagen zu treffen, wie lange die Abbau- und Rückhalteprozesse im Untergrund andauern

3.1 Anstromsituation

Die **Pegel B 26** (südwestlicher Anstrom), **Pegel B 103** (westlicher Anstrom) und **Pegel B 102** (westlicher Anstrom) hatten im Juni 2004 den tiefsten Wasserstand und im November 2003 den höchsten Wasserstand (siehe **Tabelle 3**).

LAWA-Wert	Datum	KW > 400 µg/l	BTEX > 50 µg/l	TOC >100 mg/l	GW-Stand mNN
B 26	Nov 89	<100	39,7		
	Nov 94	1400			
	Nov 96	400			
	Jul 01	<100	195		
	Okt 02	<100	<1		37,59
	Mai 03	400	<1	8	37,72
	Nov 03	<100	33	6,3	37,74
	Jul 04	<100	<1	4,9	37,47
B 103	Nov 90	<100			
	Jul 01	1000	<0,10		
	Okt 02	<100	< 0,10		36,07
	Mai 03	<100	<0,10	55,6	36,19
	Nov 03	<100	<0,10	42,2	36,28
	Jun 04	300	16	17,4	35,89
B 102	Nov 90	<100	1		
	Jul 02	1200	<0,10		
	Okt 02	100	<0,10		35,87
	Mai 03	<100	<0,10	63,6	35,94
	Nov 03	<100	<0,10	46,8	35,95
	Jun 04	<100	<1	33	35,83

Tabelle 3: Untersuchungsergebnisse aus den Anstrombrunnen

Über den gesamten Überwachungszeitraum betrachtet, ergibt sich innerhalb von 2 Jahren eine Grundwasserschwankungsbreite von max. 12 cm beim Pegel B 102, 27 cm beim Pegel B 26 und 39 cm beim Pegel B 103 im Verlauf der Jahreszeiten.

Die zwischen Oktober 2002 und Juni 2004 gemessenen KW-, BTEX- und PAK-Gehalte der untersuchten Anstrompegel lagen unter den vereinbarten behördlichen Grenzwerten von 400 µg/l KW und 50 µg/l BTEX.

Fazit:

Die innerhalb eines Zeitraumes vom zwei Jahren erhobenen Befunde bezüglich Kohlenwasserstoffe und BTEX-Aromaten zeigen in den Anstrombrunnen unkritische Werte unter den behördlich festgelegten Grenzwerten (siehe **Tabelle 3**).

3.2 Schadensbereiche

Die Schadensbereiche auf dem Standort werden durch die Belastungen an den Brunnen P 6a, B 9a, SB 1 und dem Brunnen B3S erfasst (siehe Anlage 9.1 und Tabelle 4).

Pegel LAWA-Wert	Datum	KW > 400 µg/l	BTEX > 50 µg/l	TOC >100 mg/l	GW-Stand
B 6a	Jan 89	1900	1610		
	Sep 89	3000	3400		
	Okt 91		1510		
	Aug 92	7800	1260		
	Mär 99	400	695		
	Jul 01	7100	4		
	Okt 02	300	395		36,03
	Mai 03	400	96	21,6	35,96
	Nov 03	400	<0,10	102	35,91
	Jun 04	240	529	16,3	35,92
B 9a	Jan 89	12000	12420		
	Jun 89	300	43100		
	Sep 89	15000	88300		
	Aug 92	4800	4630		
	Dez 92		48400		
	Nov 94	2300	64800		
	Nov 94	1900	43500		
	Aug 97	1000	75520		
	Mär 99	1400	177010		
	Jul 01	17500	17360		
	Okt 02	2000	57550		35,86
	Mai 03	400	54040	124	35,75
	Nov 03	<100	53158	1370	35,76
	Jun 04	160	99780	1290	35,92
SB 1	Aug 99	28000	84410		
	Aug 99	42000	101850		
	Sep 99	3800	176400		
	Sep 99	4000	136700		
	Sep 99	1300	45080		
	Okt 02	2200	52691		35,27
	Jun 03	1500	38500		35,38
	Nov 03	1800	41719,6	86,1	35,29
	Jun 04	400	192800	166	35,20
B3S	Jul 01	5700	1762		
	Okt 02	300	1151,3		33,14
	Jun 03	<100	<0,10		33,34
	Nov 03	100	503,8	48,7	33,24
	Jul 04	200	7524	35,4	33,36

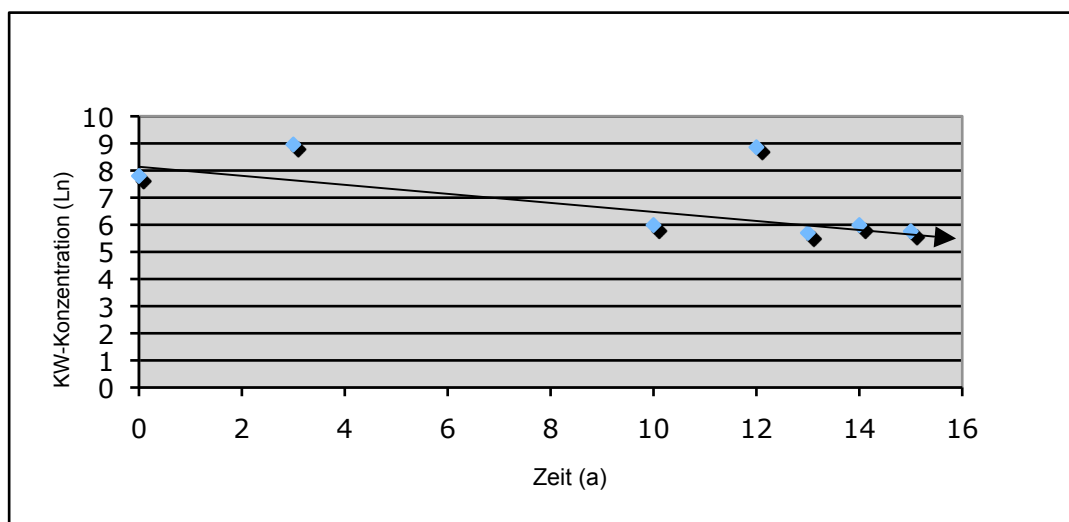
Tabelle 4: Untersuchungsergebnisse aus den Schadenszentren (Quellbereichen)

Der **Pegel 6a** liegt im zentralen Schadensbereich auf dem OmniTank-Gelände, zwischen den Tanks 22/15 und 12/6 (siehe Anlage 1).

Im Jahr 2003/2004 wurde eine Bodenluftsanierung auf dem OmniTank-Gelände durchgeführt, die auch das anfallende Stau- und Schichtenwasser mittels Aktivkohle abreinigte.

Im November 2003 wurden die niedrigsten Wasserstände mit 35,91 mNN und im Oktober 2002 die höchsten Wasserstände mit 36,03 mNN ermittelt. Dies bedeutet, dass innerhalb von zwei Jahren eine Grundwasserschwankungsbreite von 12 cm messbar war.

Die analysierten Kohlenwasserstoffgehalte in den Grundwasserproben überschritten zwischen Oktober 2002 und Juni 2004 mit 0,24 bis 0,4 mg/l KW durchweg nicht den Grenzwert von 0,4 mg/l KW und zeigten während der zweijährigen Messkampagne eine leicht abnehmender Tendenz.



Anmerkung: Neigung 0,22 = 0,22 Biodegradation pro Jahr

Diagramm 1: Kohlenwasserstoffentwicklung am Brunnen 6a

Für den Brunnen 6a wurden seit 1989 Kohlenwasserstoffgehalte ermittelt, die in diesen Anfangsmessungen bei durchschnittlich 2,45 mg/l KW lagen. Innerhalb von 15 Jahren sank die KW-Konzentration auf 0,240 mg/l KW, was einem

Schadstoffrückgang von 90,2 % bzw. einer Biodegradationsrate von 0,22 pro Jahr entspricht.

Bei den BTEX-Aromaten wurden im Juni 2004 die höchsten Konzentrationen mit 0,529 mg/l festgestellt. Durch die Bodenluftsanierung auf dem OmniTank-Grundstück zwischen Frühjahr 2003 und Frühjahr 2004 sanken die BTEX-Konzentrationen auf Werte unterhalb der methodenspezifischen Nachweisgrenze ($< 0,1 \mu\text{g/l}$ BTEX) ab.

Ein Einfluss der um 12 cm schwankenden Wasserstände im Brunnen 6a lässt sich anhand des Datenbestandes nicht nachweisen, weil zwischen den niedrigsten und den höchsten BTEX-Gehalten nur ein Grundwasserspiegelunterschied von 1 cm vorlag.

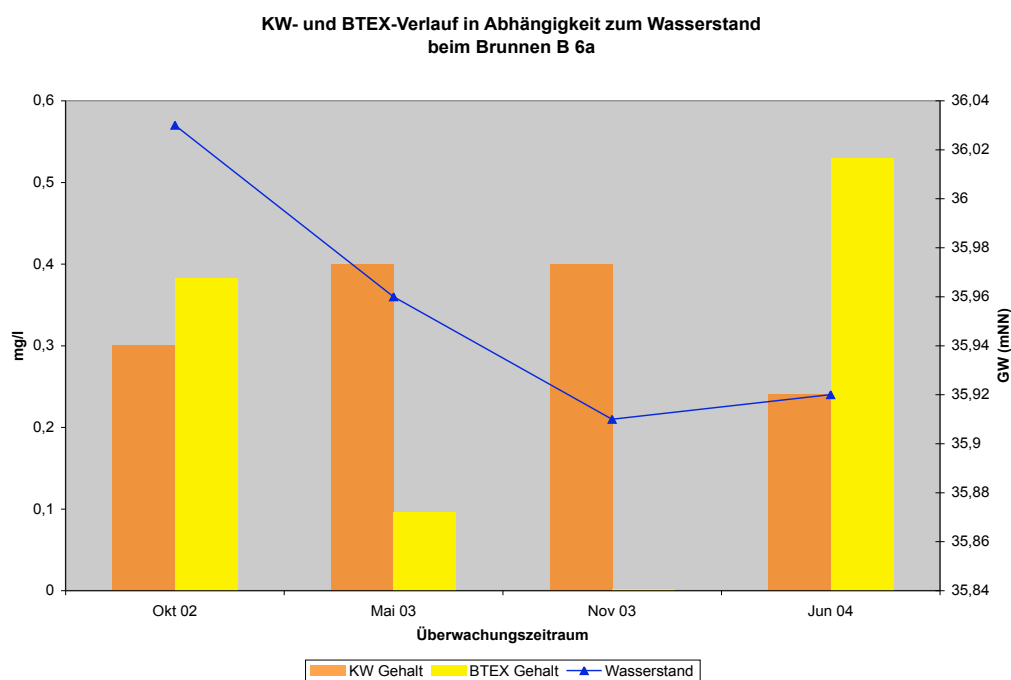
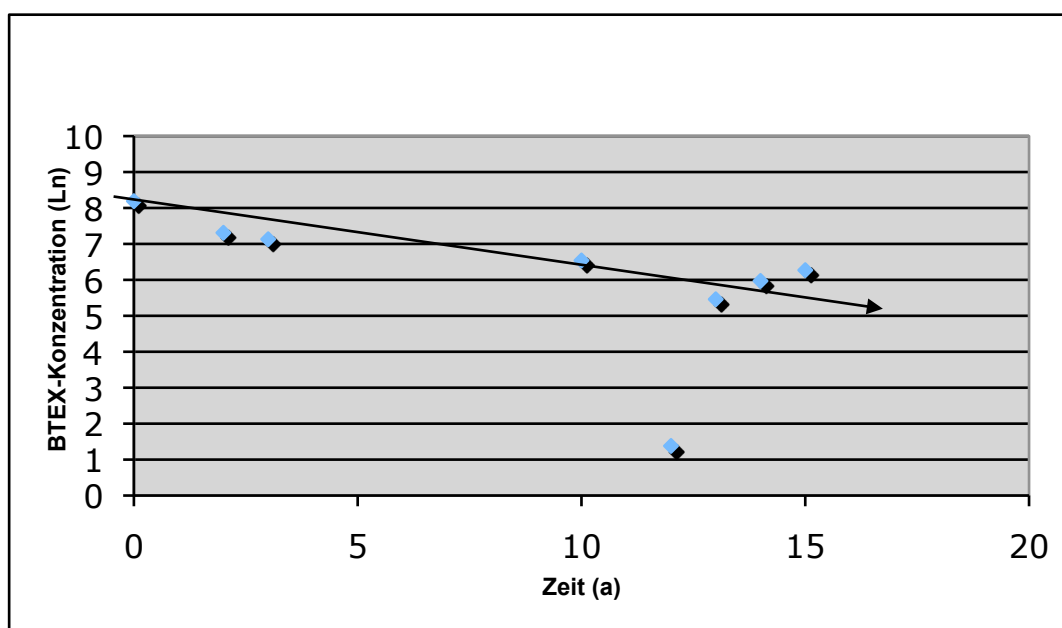


Diagramm 2: KW- und BTEX- Verlauf am Brunnen 6a

Anhand der Ergebnisse muss festgestellt werden, dass die Bodenluftsanierung, bei der u. a. eine Reinigung des anfallenden Stau- und Schichtenwassers durchgeführt wurde, zu einer kurzzeitigen Verbesserung der Grundwasserqualität führte. Aber bereits im Sommer 2004 lagen die BTEX-Konzentrationen oberhalb der Ausgangswerte der Bodenluftsanierung.

Dominierende Einzelverbindung der BTEX-Aromaten im quartären Grundwasser ist das Benzol, während die anderen Monoaromaten (Xylol, Toluol und Ethylbenzol) in geringen Konzentrationen vorliegen.

Zieht man die Untersuchungsbefunde seit 1989 hinzu, so ist langfristig betrachtet eine deutliche Abnahme der BTEX-Gehalte von max. 3,4 mg/l auf 0,529 mg/l BTEX zu beobachten, was einem Schadstoffabbau von 84,4 % innerhalb von 15 Jahren und einer Biodegradationsrate von 0,15 pro Jahr entspricht.



Anmerkung: 0,15466 Neigung = 0,15 Biodegradation pro Jahr

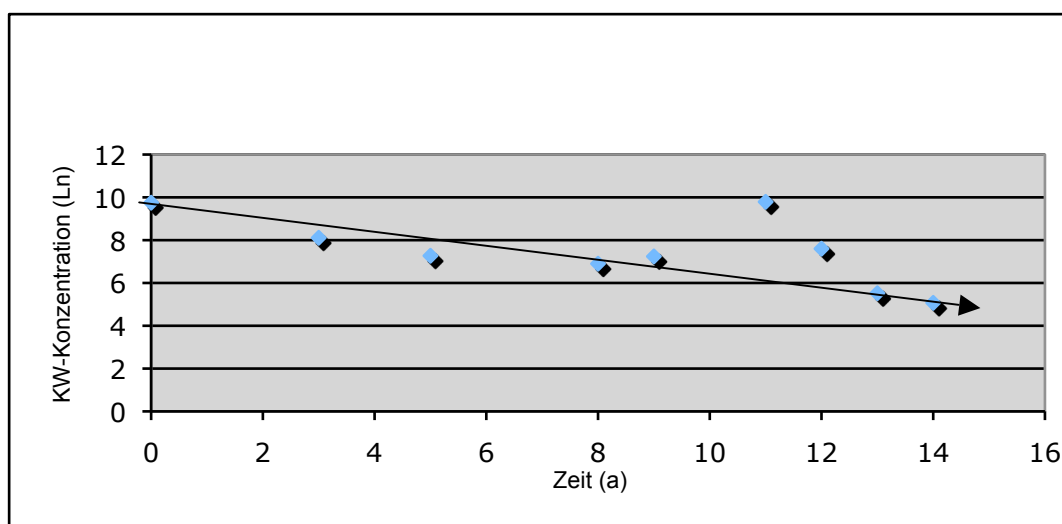
Diagramm 3: BTEX- Entwicklung am Brunnen 6a

Die TOC-Gehalte erreichten während des zweijährigen Monitorings im November 2003 die höchsten Werte mit 102 mg/l, was auf erhöhte Umsetzungsprozesse – ausgelöst durch die Belüftung des Bodens mittels der Bodenluftsanierung – zurückgeführt werden kann und mit einer Mobilisierung von organischen Stoffen durch die Wasser- und Luftbewegungen zusammenhängt.

Der **Brunnen B 9a** liegt innerhalb der Schadensquelle im Grenzbereich KRG/OT-Gelände zwischen dem Tankfeld und den Laugen/Säure tanks (siehe **Anlage 1**, **Textanlage 2** und **Abbildung 4**).

Im Rahmen des zweijährigen Untersuchungszeitraumes wurde eine Grundwasserschwankungsbreite von 17 cm (35,92/35,75 mNN) gemessen, wobei die höchsten Werte im Juni 2004 und die niedrigsten Wasserstände im Mai 2003 ermittelt wurden.

Bei den Kohlenwasserstoffgehalten wurde im Oktober 2002 mit 2,0 mg/l eine Grenzwertüberschreitung analysiert, während in den nachfolgenden Messungen keine kritischen Aufkonzentrationen ($< 0,1/0,4$ mg/l KW) nachweisbar waren, so dass man von einem Rückgang der Kohlenwasserstoffverbindungen innerhalb der letzten zwei Überwachungsjahre und generell seit 1989 sprechen kann. Denn im Jahr 1989 lagen die Kohlenwasserstoffgehalte bei durchschnittlich 9,1 mg/l KW. Dies bedeutet, dass innerhalb von 15 Jahren ein Schadstoffrückgang von 98,25 % und eine Biodegradation von 0,33 pro Jahr nachgewiesen werden kann.



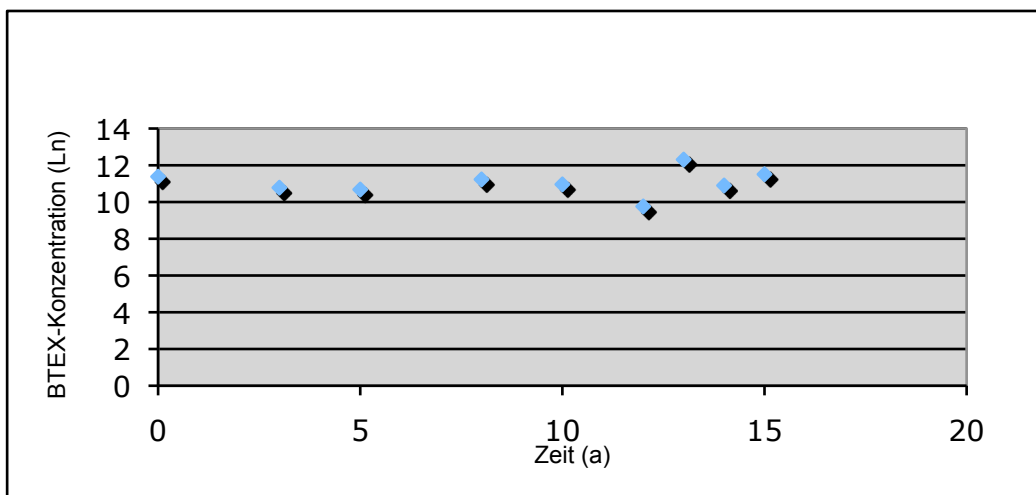
Anmerkung: 0,33 Neigung = 0,33 Biodegradation pro Jahr

Diagramm 4: Kohlenwasserstoffentwicklung am Brunnen 9a

Neben erhöhten KW-Gehalten wurden im Oktober 2002 sehr hohe BTEX-Konzentrationen mit 57,550 mg/l bestimmt, die im Mai und November 2003, vermutlich durch den Einfluss der Bodenluftsanierung, auf 54,040/53,158 mg/l abnahmen und im Juni 2004 auf einen neuen Höchstwert von 99,780 mg/l BTEX anstiegen.

Längerfristig betrachtet, findet seit 1989 bei den BTEX-Aromaten eine Zunahme der Konzentrationen von 108 % statt.

Die Leitsubstanz bildet das Xylol mit 40,9 bis 76,5 mg/l, während die anderen Monoaromaten (Ethylbenzol, Benzol und Toluol) unter 10 mg/l (Ausnahme: Juni 2004, Ethylbenzol 15,08 mg/l) lagen.



Anmerkung: 0,008 Steigung; keine Biodegradation nachweisbar

Diagramm 5: BTEX-Entwicklung am Brunnen 9a

Ähnlich wie bei dem Pegel 6a wurden im November 2003 die höchsten TOC-Gehalte mit 1370 mg/l erfasst, deren hohes Niveau auch im Juni 2004 (1290 mg/l TOC) feststellbar war.

Ein Einfluss der Wasserstände ist bezüglich der TOC-Entwicklung nicht zu erkennen, weil zwischen dem höchsten und niedrigsten TOC-Wert nur 1 cm Wasserstandsunterschied liegt.

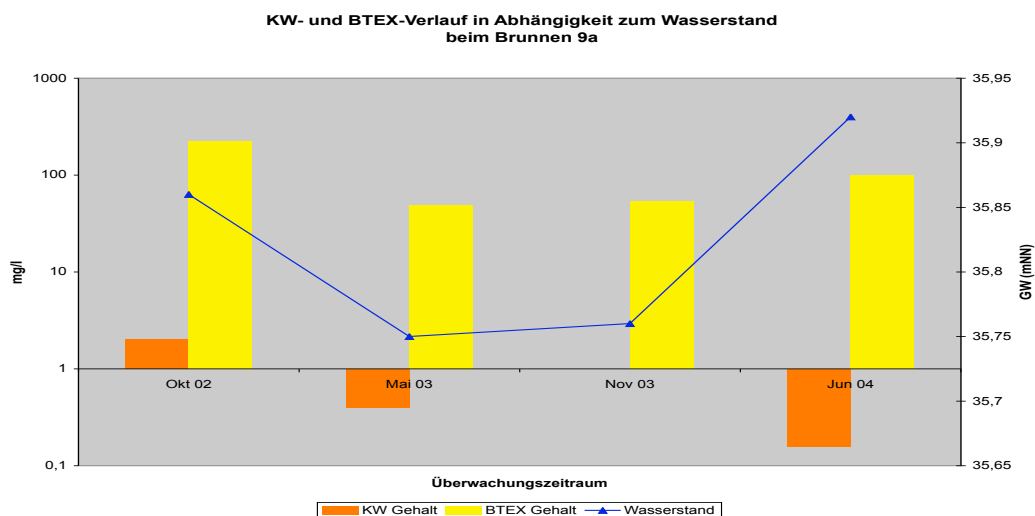


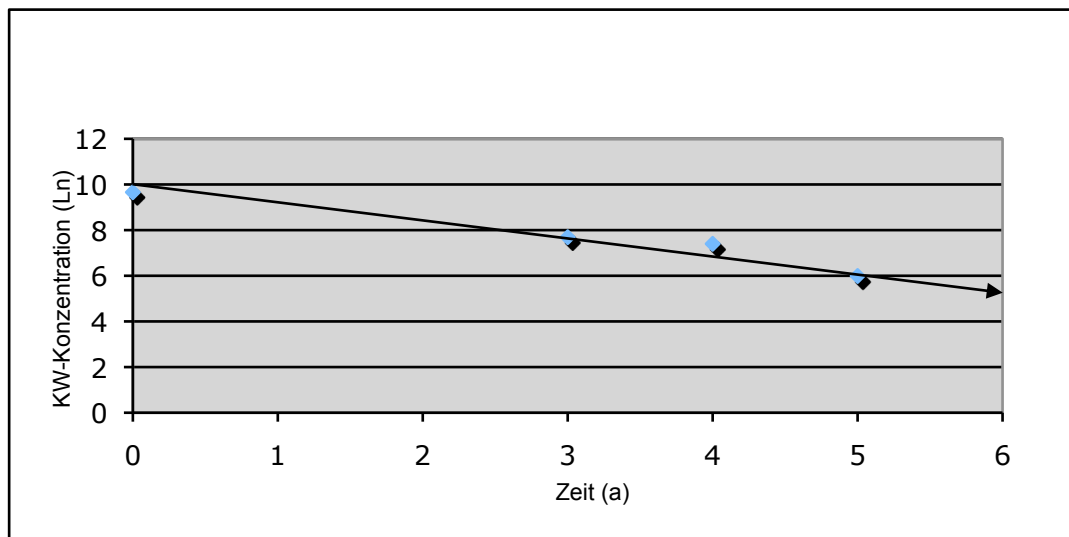
Diagramm 6: KW- und BTEX-Entwicklung am Brunnen 9a

Bei den BTEX-Aromaten können aufgrund der Datenlage, höhere Wasserstände zu einem verstärkten Austrag von BTEX-Kontaminanten führen, weil höher liegende BTEX-Schadstoffquellen im Boden erschlossen werden.

Der **Brunnen SB 1** liegt im Bereich der Schadensquelle auf dem KRG-Gelände und zeigte in der Vergangenheit neben dem Brunnen B 9a die höchsten KW- und BTEX-Belastungen (siehe **Anlage 1**, **Textanlage 2** und **Abbildung 5**).

Die Wasserstände schwankten während des Zweijahresprogramms um 18 cm mit den höchsten Werten im Juni 2003 und den niedrigsten Werten im Juni 2004.

Für die Kohlenwasserstoffe kann für den überwachten Zeitraum von 2 Jahren eine stetige Abnahme der KW-Belastungen von 2,2 mg/l auf 0,4 mg/l bestätigt werden. Der Vergleich mit den Ausgangswerten (42 mg/l) vor fünf Jahren zeigt ebenfalls diese deutliche Reduzierung der KW-Konzentrationen, was einem Schadstoffrückgang von 98,5 % und einer Biodegradation von 0,83 pro Jahr entspricht.



Anmerkung: 0,83 Neigung = 0,83 Biodegradation pro Jahr

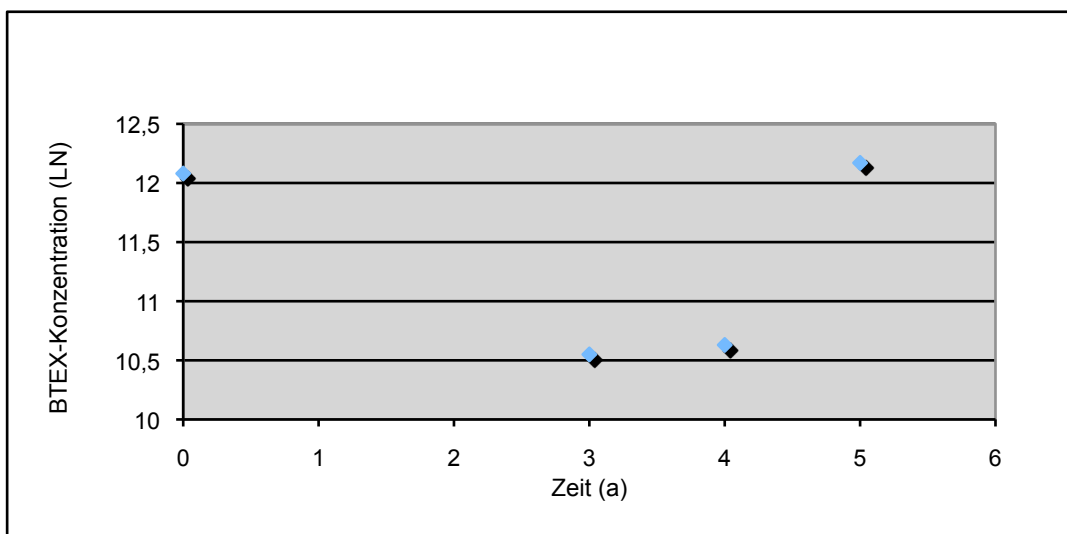
Diagramm 7: Kohlenwasserstoffentwicklung am Brunnen SB 1

Bei den BTEX-Aromaten war zwischen Oktober 2002 und November 2003 eine geringe Zunahme der Gehalte zu verzeichnen (37 mg/l bis 41,7 mg/l BTEX), wogegen im Juni 2004 ein deutlicher Anstieg (192,8 mg/l) zu beobachten war.

Die längerfristige Bewertung des Schadstoffverhaltens zeigt bei den BTEX-Aromaten ab Juni 2004 eine deutliche Zunahme der Schadstoffgehalte gegenüber den durchschnittlichen Ausgangswerten aus dem Jahr 1999 (108,8 mg/l BTEX) um 77 %.

Die Leitsubstanz bildete das Benzol mit Konzentrationen zwischen 25 und 142 mg/l, gefolgt von Toluol (6,4 – 39,4 mg/l), während Xylol und Ethylbenzol - mit einer Ausnahme im Juni 2004 (Ethylbenzol: 8,5 mg/l) - unter 5 mg/l lagen.

Die hohen BTEX-Konzentrationen korrelieren mit hohen TOC-Gehalten (166 mg/l) in den Grundwasserproben. Bei niedrigeren BTEX-Gehalten ist auch eine deutliche Abnahme der TOC-Gehalte (86,1 mg/l) zu verzeichnen, was darauf hindeutet, dass es sich über die Schadstoffe eingetragene organische Kohlenstoffe handelt.



Anmerkung: 0,124 Steigung; keine Biodegradation nachweisbar

Diagramm 8: BTEX-Entwicklung am Brunnen SB 1

Bezogen auf den Wasserstand führen die niedrigen Wasserstände zu einem Absinken der KW-Gehalte, während bei den BTEX-Aromaten eine Aufkonzentration stattfindet. Dies bedeutet, dass höher liegende Kohlenwasserstoffquellen im Boden nicht mehr durchspült werden, allerdings das geringere Grundwasservolumen zu einem Ansteigen der BTEX-Konzentrationen führt.

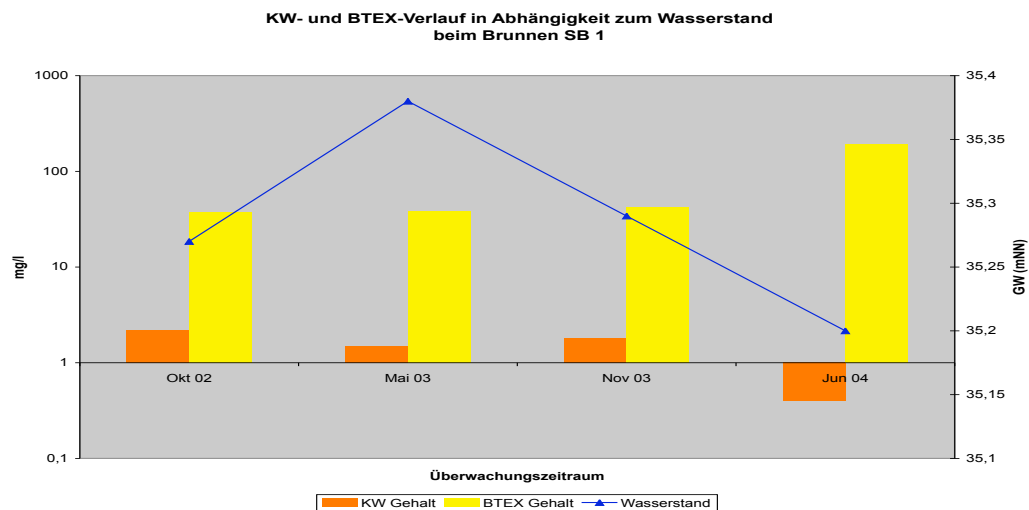


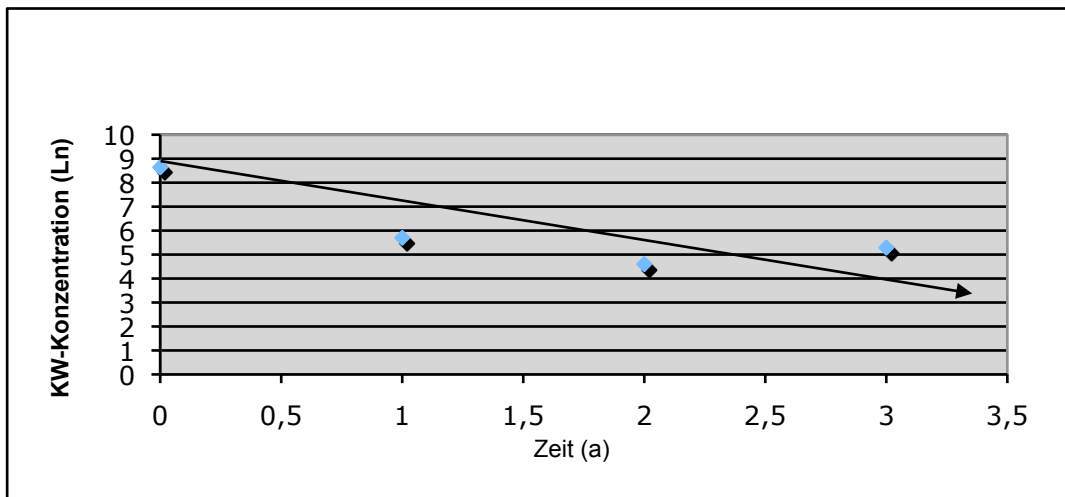
Diagramm 9: KW- und BTEX- Verlauf am Brunnen SB 1

Der **Brunnen B3S** liegt im Schadenszentrum der „Schwarzen Seite“ (siehe **Anlage 1**, **Textanlage 2** und **Abbildung 6**). Neben hohen KW-Gehalten waren im Grundwasser der „Schwarzen Seite“ immer wieder BTEX-Verbindungen auffällig.

Die höchsten Grundwasserstände wurden im Juni 2004 gemessen, die niedrigsten Wasserstände traten im Oktober 2002 auf, wodurch sich eine Differenz von 22 cm innerhalb der zweijährigen Kampagne ergibt.

Die während des Überwachungszeitraumes von 2 Jahren analysierten Kohlenwasserstoffgehalte lagen einheitlich unter dem Grenzwert von 0,4 mg/l. Die Gesamtbetrachtung der Schadstoffentwicklung zeigt eine deutliche Reduzierung der Kohlenwasserstoffgehalte von 5,7 mg/l im Jahr 2001 auf 0,2 mg/l im Jahr 2004, was einem Schadstoffrückgang von 96,5 % und einer Biodegradation von 1,15 pro Jahr entspricht.

Eine Beeinflussung der KW-Gehalte durch wechselnde Wasserstände ist nicht belegbar.



Anmerkung: 1,15 Neigung = 1,15 Biodegradation pro Jahr

Diagramm 10: Kohlenwasserstoffentwicklung am Brunnen B3S

Anders verhält es sich bei den BTEX-Aromaten. Mit einem Ansteigen der Wasserstände nehmen die BTEX-Gehalte auf max. 7,524 mg/l zu, während bei niedrigeren Wasserständen deutlich geringere Gehalte (< 0,10 mg/l bis 1,151 mg/l) nachweisbar sind.

Als Leitsubstanz tritt das Benzol (0,21 – 6,6 mg/l) auf, während die anderen BTEX-Aromaten immer unter 0,5 mg/l liegen.

Dies legt den Schluss nahe, dass bei hohen Wasserständen zusätzliche Schadstoffquellen im Boden erschlossen werden, während bei niedrigen Wasserständen die einströmenden Schadstoffe aufkonzentriert werden und/oder tiefer liegende Bodenbelastungen im Bereich der Beprobungsstelle durchströmt werden.

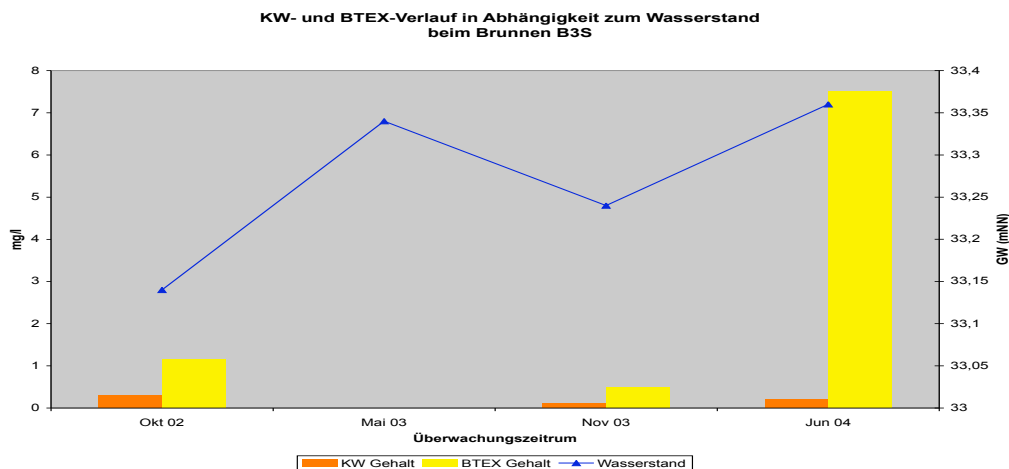
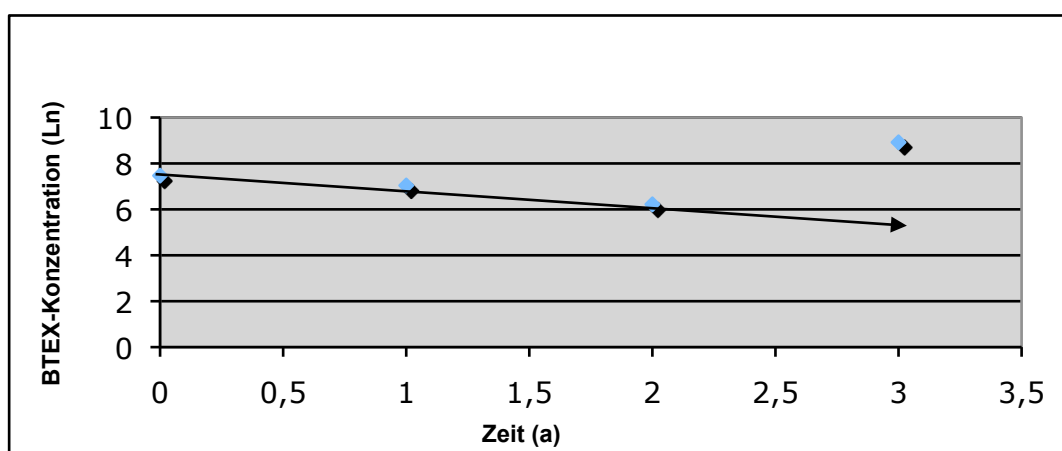


Diagramm 11: KW- und BTEX-Verlauf am Brunnen B3S

Generell ist an dem Brunnen B3S ein Schadstoffrückgang innerhalb der ersten zwei Jahre bei den Hauptkontaminanten KW und BTEX nachweisbar, während im dritten Überwachungsjahr ein Anstieg der BTEX-Konzentrationen um 327 % belegbar ist.

Damit erreicht die Biodegradation bei den BTEX-Aromaten einen Wert von 0,625 pro Jahr zwischen den Jahren 2001 und 2003, während im Jahr 2004 eine Biodegradation fehlt und somit eine Ausbreitung der Schadstofffahne in dem betroffenen Grundstücksbereich nicht auszuschließen ist.



Anmerkung: 0,625 Neigung = 0,62 Biodegradation in den ersten zwei Jahren

Diagramm 12: BTEX-Entwicklung am Brunnen B3S

Die TOC-Gehalte liegen – im Vergleich zu den anderen Schadstoffquellbereichen – auf einem vergleichsweise geringen Niveau von 35,4 bis 48,7 mg/l TOC, was auf stark adsorbierte Kontaminanten hinweist.

Fazit:

Innerhalb des Schadenszentrums (Quellbereich) ist an allen untersuchten Brunnen eine deutliche Abnahme bei den Kohlenwasserstoffverbindungen zu beobachten. Die Biodegradationsraten liegen zwischen 0,22 und 1,15 pro Jahr, wodurch ein Rückgang der Schadstofffahne zu erwarten ist.

Indessen ergibt sich für die BTEX-Aromaten keine einheitliche Tendenz. Als dominierende Hauptkomponente tritt – mit einer Ausnahme beim Brunnen 9a (Xylol) – Benzol auf, während die Begleitaromaten Toluol, Ethylbenzol und Xylol bereits auf einem vergleichsweise niedrigen Konzentrationsniveau liegen.

Der Brunnen B 6a zeigt – längerfristig betrachtet – eine deutliche Abnahme der BTEX-Konzentrationen mit einer Biodegradationsrate von 0,15 pro Jahr, wobei der Einfluss wechselnder Grundwasserstände nicht nachweisbar ist.

Beim Brunnen B 9a führen höhere Wasserstände zu einem verstärkten Austrag von BTEX-Aromaten. Ein längerfristiger Rückgang der BTEX-Gehalte ist in der gesättigten Bodenzone nicht feststellbar.

In dem Brunnen SB 1 ist in den ersten vier Jahren ein deutlicher BTEX-Abbau nachweisbar; danach steigen die Konzentrationen wieder an. Steigende Grundwasserstände führen zu einem Absinken der KW-Gehalte und zu einem Ansteigen der BTEX-Konzentrationen.

Bei dem Brunnen B3S zeichnet sich innerhalb der ersten zwei Jahre ein Rückgang bei den BTEX-Aromaten ab, während im dritten Überwachungsjahr eher die Tendenz ansteigender Werte nachweisbar ist. Höhere Grundwasserstände erschließen neue Schadensbereiche, so dass Schadstoffanreicherungen die Folge sind.

Die TOC-Gehalte liegen innerhalb der Schadenszentren in hohen Konzentrationen vor, wobei es sich neben den eigentlichen Kontaminanten um die Abbauprodukte mikrobieller Umsetzungen aber auch um elementaren Kohlenstoff, Kolloid gelösten Huminstoffe und schwer abbaubaren organischen Substanzen handeln kann.

3.3 Fahnenränder

Die Fahnenränder werden durch die Brunnen B 8a und B VI repräsentiert, die unmittelbar westlich neben der Westuferstrasse liegen (siehe **Anlage 9.1**).

Pegel LAWA-Wert	Datum	KW > 400 µg/l	BTEX > 50 µg/l	TOC >100 mg/l	DOC mg/l	GW-Stand
GWM 8a	Jan 89	2000	2940			
	Sep 89	4200	4110			
	Aug 92	1300	3325			
	Mär 99	800	967			
	Jul 01	500	3046			
	Okt 02	<100	219,6			35,60
	Mär 03	300	<0,10			
	Mai 03	<100	602	82,4		35,05
	Aug 03	<100	663	272,7	28	
	Nov 03	<100	<0,10	42,6		35,52
	Mär 04	<100	400	53,3	50	
	Jul 04	120	469	27,5		35,34
	Nov 04	100	245	49,2		35,51
B VI	Jun 89	<100	317			
	Aug 97	300	178			
	Jul 01	200	88			
	Okt 02	<100	66,1			33,88
	Feb 03	<100	<0,10			
	Mai 03	300	5	48		33,91
	Aug 03	<100	8	32,4	24,6	
	Nov 03	<100	6,6	39,7		33,90
	Mär 04	<100	4	46,9	46,2	
	Jun 04	<100	<1	18,5		33,79
	Nov 04	<100	<1	43,3		33,81

Tabelle 5: Untersuchungsergebnisse aus den Fahnenrandbereichen

Im **Brunnen B 8a**, der den östlichen Fahnenrand abdeckt, wurden die höchsten Grundwasserstände im Oktober 2002 registriert, während die niedrigsten Wasserstände im Mai 2003 gemessen wurden, so dass eine maximale Differenz von 55 cm vorliegt.

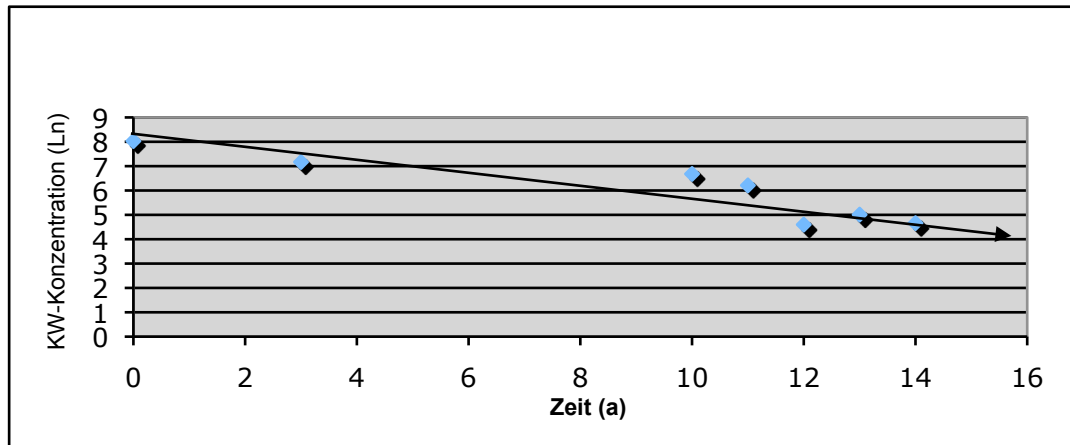
Im **Brunnen B VI** lagen die höchsten Grundwasserstände im Mai 2003 und die niedrigsten Messdaten im Juni 2004 mit einer maximalen Differenz von 12 cm während des zweijährigen Messprogramms vor.

Die Kohlenwasserstoffgehalte beider Brunnen lagen in den Untersuchungen von 2002 bis 2004 unter dem Grenzwert von 0,4 mg/l.

Ein Abgleich mit den Messwerten von 1989 bis 2001 bestätigt, dass die Kohlenwasserstoffe immer auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau zwischen 0,3 und 4,2 mg/l KW lagen und eine deutlich abnehmende Tendenz aufweisen,

wobei innerhalb von 15 Jahren ein Schadstoffrückgang im Brunnen 8a von 96,6 %/ feststellbar ist.

Wasserstandsänderungen von 12 cm bzw. 55 cm haben keinen Einfluss auf eine KW-Schadstofffreisetzung.



Anmerkung: 0,26 Neigung = 0,26 Biodegradation pro Jahr

Diagramm 13: Kohlenwasserstoffentwicklung am Brunnen GWM 8a

Die Biodegradationsrate weist mit 0,26 pro Jahr eine positive Bilanz auf, so dass kein kohlenwasserstoffbelastetes Grundwasser den Standort verlässt.

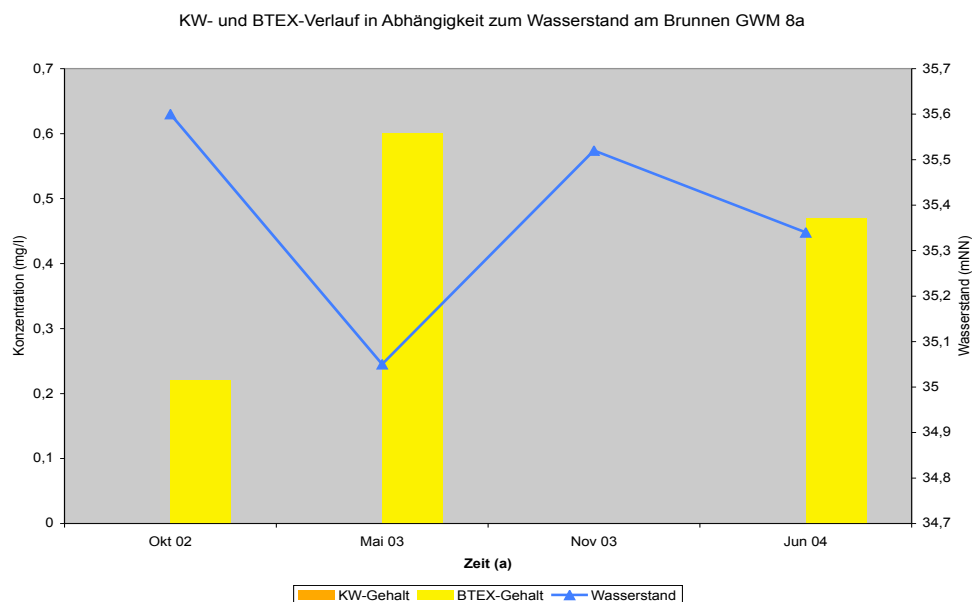
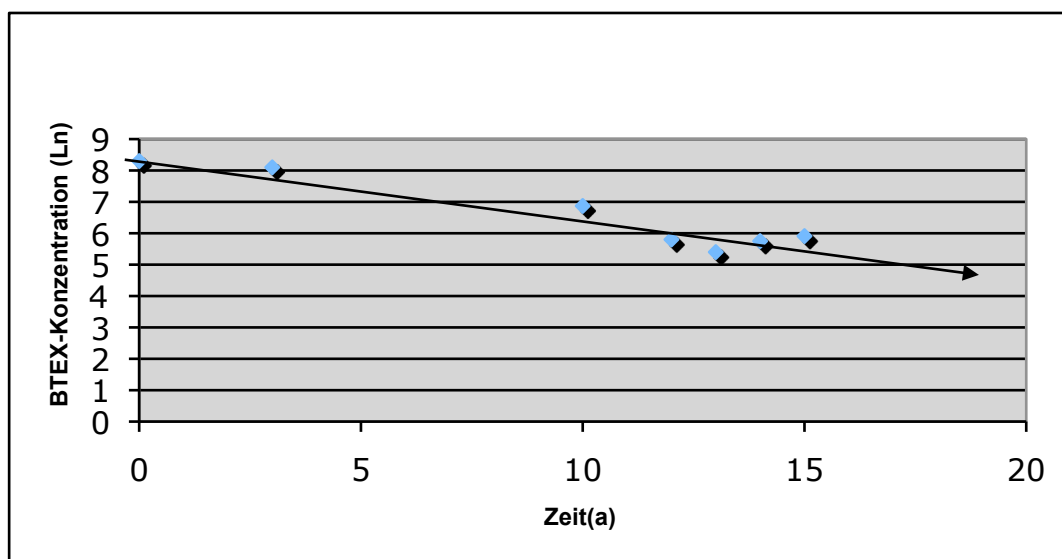


Diagramm 14: KW- und BTEX-Verlauf am Brunnen GWM 8a

In dem Brunnen B 8a scheint es einen Zusammenhang zwischen dem Absinken der Wasserstände und einer Zunahme der BTEX-Gehalte zu geben. Mit

Ausnahme der März- und Novembermessungen 2003 lagen die entnommenen Grundwasserproben deutlich über dem Grenzwert von 0,05 mg/l. Die Konzentrationen lagen zwischen 0,209 mg/l und 0,663 mg/l BTEX.



Anmerkung: 0,230 Neigung = 0,23 Biodegradation pro Jahr

Diagramm 15: BTEX-Entwicklung am Brunnen GWM 8a

Bewertet man die BTEX-Entwicklung zwischen 1989 und 2004, so ist eine deutliche Abnahme der Schadstoffkonzentration von 4,110 mg/l auf i. M. 0,131 mg/l BTEX innerhalb von 15 Jahren belegt, was einem Schadstoffrückgang von 89,4 % entspricht.

Auf der Grundlage der Untersuchungsbefunde errechnet sich eine Biodegradationsrate von 0,23 pro Jahr für die BTEX-Aromaten am Fahnenrandbereich.

Als dominierende Verbindung trat das Benzol auf mit Konzentrationen von 0,2 – 0,5 mg/l, während die anderen Monoaromaten unter 0,05 mg/l lagen.

Die TOC-Gehalte entsprechen mit Werten zwischen 27,5 und 82,40 mg/l TOC der Höhe der Schadstoffbelastung im quartären Grundwasser. Ein sehr hoher TOC-Gehalt wurde im August 2003 mit 272,7 mg/l TOC analysiert, wobei die Ursache auf Rückbauarbeiten in unmittelbarer Nachbarschaft zurückgeführt werden kann,

die zu einer Mobilisierung von TOC-haltigen Stoffen – u.a. auch BTEX-Aromaten – führten.

In dem **Brunnen B VI**, der den nördlichen Fahnenrand charakterisiert, lassen die wechselnden Grundwasserstände einen Einfluss auf die Konzentration der BTEX-Aromaten erkennen, die generell – mit Ausnahme der Messung aus Oktober 2002 (0,0661 mg/l) – unterhalb des festgelegten Grenzwertes lagen.

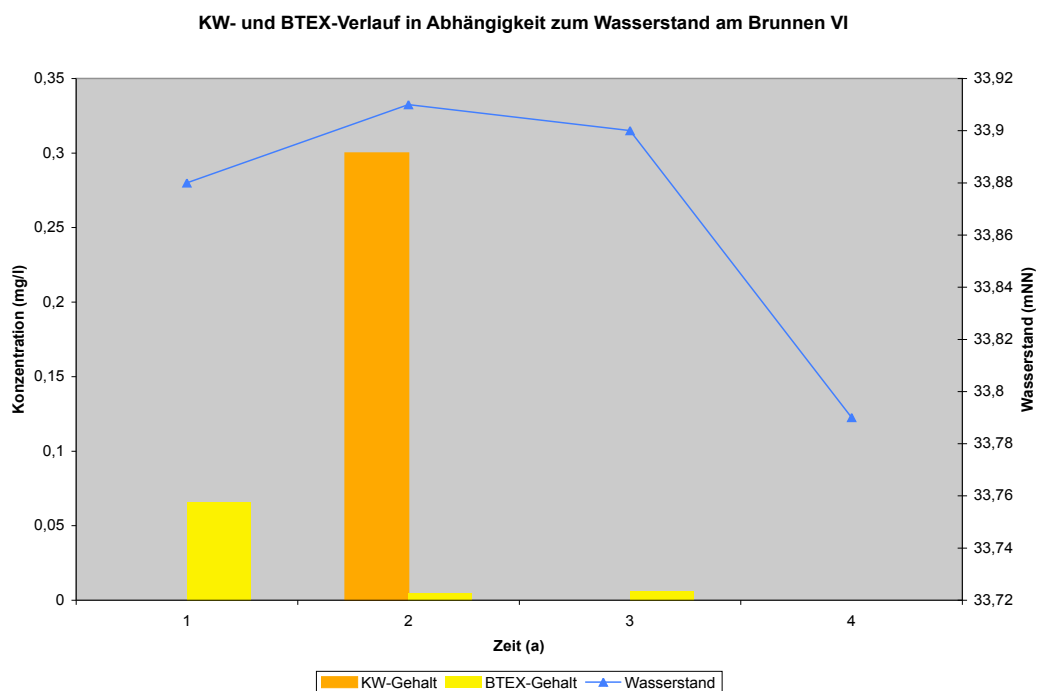


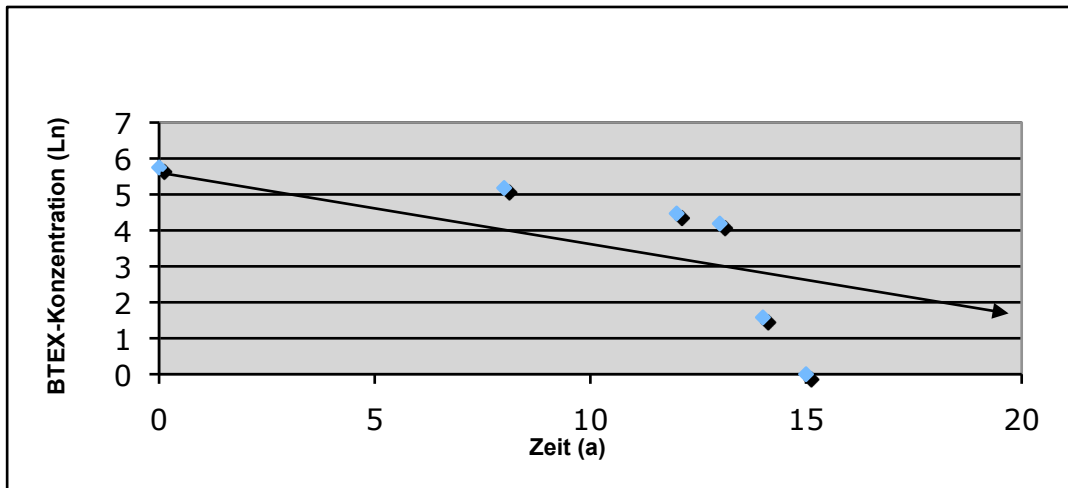
Diagramm 16: KW- und BTEX-Verlauf am Brunnen VI

Höhere Wasserstände führen bei den BTEX-Aromaten zu einem Ansteigen der Konzentrationen, da weitere Schadstoffquellen bei einem Ansteigen der Grundwasseroberfläche dräniert werden.

Eine Langzeitbetrachtung ab 1989 zeigt eine deutliche Abnahme der BTEX-Gehalte von 0,317 mg/l auf mittlere Konzentrationen von 0,0128 mg/l BTEX, was einem Schadstoffrückgang von 96 % innerhalb von 15 Jahren entspricht.

Die berechnete Biodegradation liegt bei 0,38 pro Jahr für die BTEX-Aromaten, während für die Kohlenwasserstoffe kein wesentlicher Rückgang nachzuweisen war.

Die Ursache für die stagnierende KW-Entwicklung liegt in der bereits geringen Ausgangskonzentration max. 0,3 mg/l KW seit Beginn der Kontrolluntersuchungen im Jahr 1989.

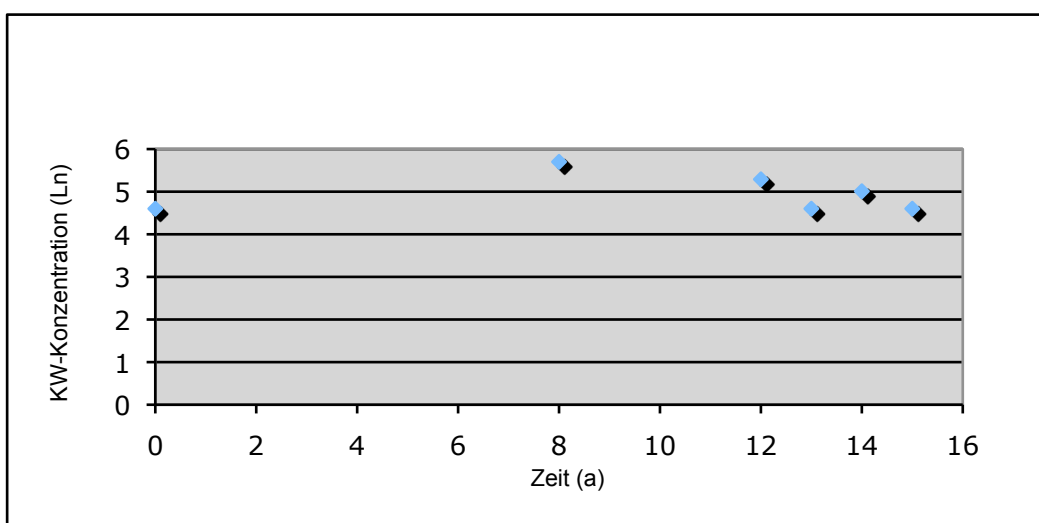


Anmerkung: 0,383 Neigung = 0,38 Biodegradation pro Jahr

Diagramm 17: BTEX-Entwicklung am Brunnen VI

Auch im Fahnenrandbereich stellt das Benzol mit maximalen Konzentrationshöhen von 0,059 mg/l den Hauptparameter dar, während die anderen Monoaromaten 0,005 mg/l nicht überschreiten.

Die TOC-Gehalte stellten sich in einem für den Fahnenrandbereich typischen Konzentrationsniveau von 18,5 mg/k bis 48 mg/l TOC ein.



Anmerkung: keine Neigung/Steigung = Stagnation

Diagramm 18: Kohlenwasserstoffentwicklung am Brunnen VI

Fazit:

Bei den Kohlenwasserstoffen und den BTEX-Aromaten ist längerfristig eine deutlich erkennbare abnehmende Tendenz bzw. der Nachweis unkritischer Werte im Bereich der Fahngrenze belegbar. Der BTEX-Abbau liegt gegenüber dem Quellbereich auf einem höheren Niveau, was auf eine bessere Elektronenakzeptorenversorgung schließen lässt.

Die beiden Messstellen unterscheiden sich dahingehend, dass die Ausgangsbelastungen aus dem Jahr 1989 stark unterschiedlich waren.

Die Grundwasserbelastungen in der GWM 8a lagen sowohl bei den Kohlenwasserstoffen als auch bei den BTEX-Aromaten um den Faktor 10 höher. Deshalb ist die Biodegradationsrate der Messstelle 8a – die in unmittelbarer Nähe zum Quellbereich liegt – bei den Kohlenwasserstoffen mit 0,26/a und bei den BTEX-Aromaten mit 0,23/a höher einzustufen, weil innerhalb von 15 Jahren ein größeres Schadstoffpotential abgebaut wurde.

In dem Brunnen VI lag die Biodegradationsrate für die BTEX-Aromaten bei 0,38 pro Jahr, während bei den Kohlenwasserstoffen – aufgrund niedriger Ausgangswerte – eine Stagnation vorliegt.

In beiden Messstellen stellt das Benzol – aufgrund der deutlich höheren Konzentrationen – die Leitsubstanz dar, während die anderen Monoaromaten wie Toluol, Ethylbenzol und Xylol auf einem geringen Konzentrationsniveau liegen.

Der Grund für dieses Schadstoffmuster könnte in dem Mobilitäts- und Abbauverhalten der BTEX-Aromaten liegen, denn Benzol weist die weitaus größte Mobilität auf, so dass in BTEX-Fahnen das Benzol – aufgrund der relativ hohen Wasserlöslichkeit – häufig die Hauptkomponente darstellt.

Hinzu kommt, dass Toluol und Ethylbenzol deutlich besser mikrobiell umgesetzt werden als Benzol und Xylol. Dies könnte eine Ursache für das vergleichsweise niedrige Konzentrationsniveau dieser beiden Stoffkomponenten im Grundwasser sein.

Die TOC-Gehalte liegen in einer für ein vorbelastetes Grundwasser typischen Bandbreite vor. Neben dem Kohlenstoff aus den Schadstoffen, kann es sich auch um natürliche Kohlenstoffquellen handeln, weil in den Böden des Standortes Humus und Torfeinlagerungen vorkommen.

Wechselnde Grundwasserstände beeinflussen die Schadstoffmobilisierung in den Brunnen B 8a und B VI. Bei steigenden Wasserständen sind geringere BTEX-Gehalte im Brunnen B 8a typisch, was auf Verdünnungseffekte schließen lässt, während im Brunnen B VI höhere Wasserstände zu einer Schadstoffmobilisierung führen und daher vermutlich höher liegende Bodenbelastungen erschlossen werden.

3.4 Östlicher Abstrom

Der östliche Abstrom wird durch die Beprobung der Brunnen B 29, SB4 und B 1 kontrolliert (siehe **Anlage 9.1**).

Der **Brunnen B 29** im östlichen Abstrom des OT-Geländes zeigte innerhalb der Zweijahreskampagne bei den Kohlenwasserstoffen ein uneinheitliches Bild.

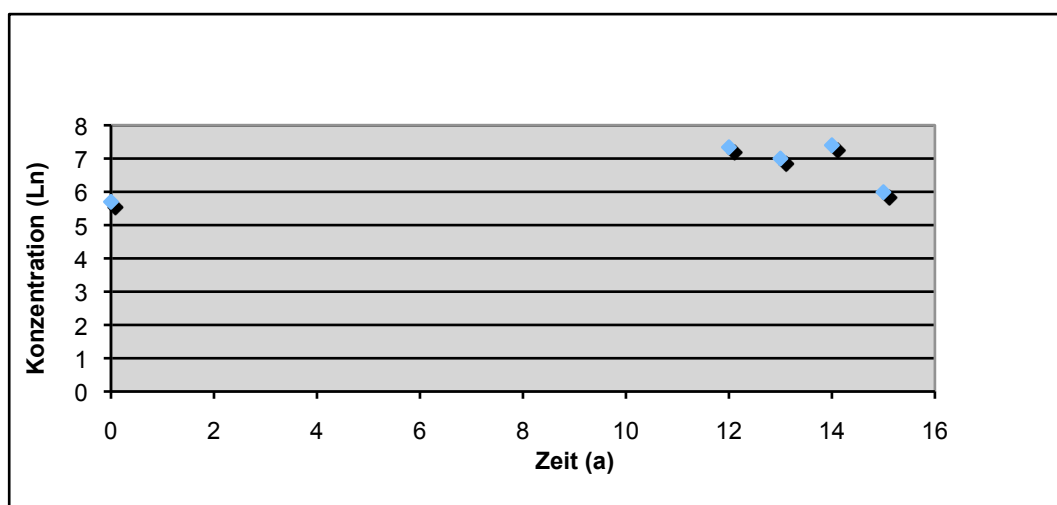
Die höchsten Wasserstände wurden im Oktober 2002 gemessen gegenüber den tiefsten Wasserständen im November 2003, wodurch sich eine maximale Wasserstandsschwankung von 18 cm ergibt.

Mit Ausnahme der Juni 2004 Messung lagen alle untersuchten Grundwasserproben mit Werten von 1,1 mg/l bis 2,0 mg/l über dem Grenzwert von 0,4 mg/l KW. Dies entspricht einer Schadstoffzunahme von 33 % während der 15 Überwachungsjahre.

Eine Beeinflussung der Konzentrationshöhen durch die unterschiedlichen Wasserstände lässt sich von der Datenlage nicht ableiten.

Pegel LAWA-Wert	Datum	KW > 400 µg/l	BTEX > 50 µg/l	TOC >100 mg/l	DOC mg/l	GW-Stand
B 29	Nov 89	300	25,8			
	Okt 91		<0,5			
	Jul 01	1700	12			
	Okt 02	1100	190,3			35,50
	Mai 03	2000	79	43		35,41
	Nov 03	1300	83,5	39,2		35,32
	Jul 04	400	515	18,8		35,49
SB 4	Mär 03	<100	< 0,10			
	Mai 03	400	<0,10	19,2		35,08
	Aug 03	<100	<0,10	8,3	8,1	
	Nov 03	<100	<0,10	8,7		35,08
	Mär 04	<100	1	18,3	15,5	
	Jul 04	<100	<1	5,5		35,00
	Nov 04	<100	<1	12,4		34,96
B 1	Mär 88		66			
	Feb 88	<100	46,9			
	Jan 89	200	133			
	Jul 01	200	16			
	Okt 02	1200	90,4			34,87
	Mai 03	800	254	38,53		34,92
	Nov 03	700	<0,10	23,6		34,94
	Jul 04	530	165	20,5		34,89

Tabelle 6: Untersuchungsergebnisse aus dem östlichen Abstrombereich



Anmerkung: Steigung von 0,01; keine Biodegradation nachweisbar

Diagramm 19: Kohlenwasserstoffentwicklung am Brunnen B 29

Mit einem Ansteigen der Wasserstände kommt es auch zu einem Ansteigen der BTEX-Gehalte in den Grundwasserproben, die in allen Messungen zwischen 2002 und 2004 deutlich mit 0,079 mg/l bis 0,515 mg/l BTEX über den Grenzwerten liegen. Dabei war zwischen Mai und November 2003 zunächst eine Abnahme der Gehalte zu beobachten, aber ähnlich wie bei dem Brunnen 6a stiegen im Juni 2004 die Konzentrationen auf den höchsten gemessenen Wert an.

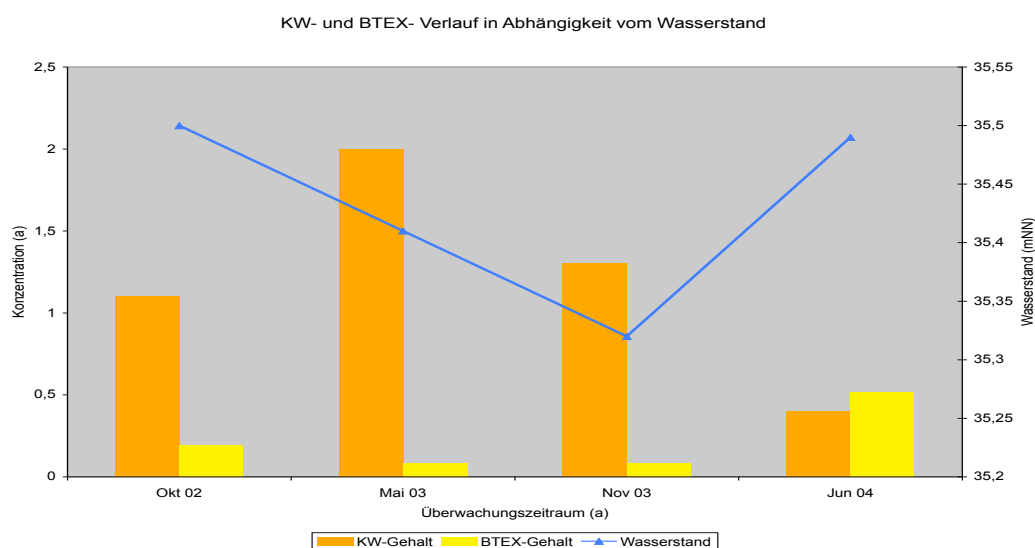


Diagramm 20: KW- und BTEX-Verlauf am Brunnen B 29

Sowohl längerfristig (seit 1989) als auch kurzfristig betrachtet, kommt es im Abstrom des OT-Geländes zu einer Zunahme der BTEX-Gehalte von 0,025 mg/l auf 0,515 mg/l BTEX im Grundwasser.

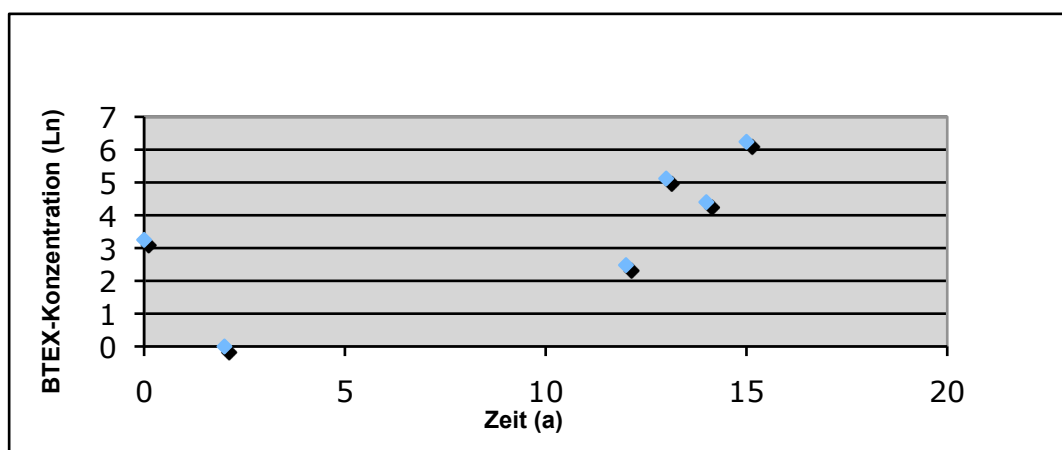


Diagramm 21: BTEX-Entwicklung am Brunnen B 29

Die TOC-Gehalte liegen mit 18,8 mg/l bis 43 mg/l innerhalb der Bandbreite eines vorbelasteten Grundwassers.

Der **Brunnen SB4**, östlich der Westuferstrasse gelegen, ist erst seit März 2003 im Überwachungsprogramm.

Die höchsten Grundwasserstände wurden im Mai und November 2003 gemessen, während im Juni 2004 die tiefsten Wasserstände angetroffen wurden, wodurch sich eine Schwankungsbreite von max. 8 cm ergibt.

Sowohl bei den Kohlenwasserstoffen als auch bei den BTEX-Aromaten wurden hauptsächlich Konzentrationen unterhalb der methodenspezifischen Nachweisgrenze ermittelt. Das Grundwasser kann hinsichtlich dieser Stoffverbindungen als unbelastet eingestuft werden.

Die TOC-Gehalte liegen gegenüber der Anstromsituation aus den Grundstücken westlich der Westuferstrasse auf einem deutlich geringeren Niveau von 5,5 mg/l bis 19,2 mg/l TOC, was die Aussage belegt, dass in dem Umfeld des Brunnens SB 4 geringer belastetes Grundwasser den Boden durchströmt.

Der **Brunnen B 1**, der den nordöstlichen Abstrom vom OT-Gelände charakterisiert, hatte im Oktober 2002 den niedrigsten Grundwasserstand und den höchsten Wasserstand im November 2003, so dass sich eine maximale Differenz der Wasserstände von 7 cm ergibt.

Eine Korrelation zwischen den wechselnden Wasserständen und der Schadstoffkonzentration im Brunnenwasser ist nicht feststellbar.

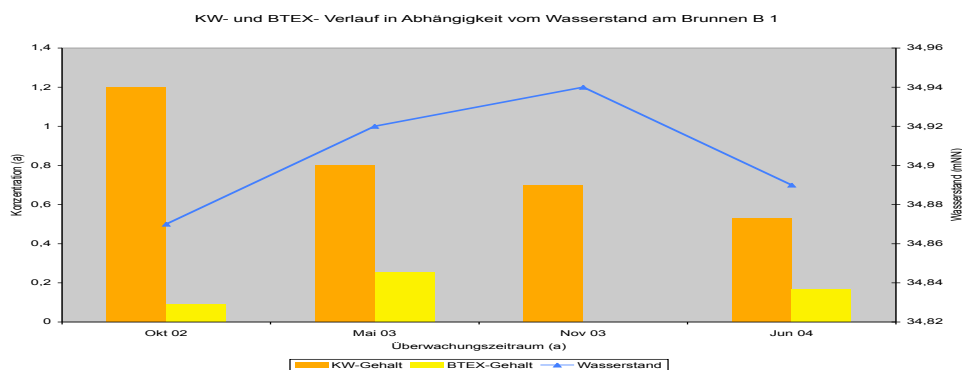


Diagramm 22: KW- und BTEX-Verlauf am Brunnen B 1

Die im Messprogramm erhobenen Kohlenwasserstoffgehalte (0,530 mg/l bis 1,2 mg/l KW) liegen einheitlich über dem Grenzwert von 400 µg/l KW, wobei von Oktober 2002 bis Juni 2004 eine abnehmende Tendenz mit einem Schadstoffrückgang von 44,1 % zu beobachten war, während die Langzeitbewertung seit 1988 eine Zunahme der KW-Konzentrationen von 0,2 mg/l auf i. M. 0,8 mg/l KW aufzeigt.

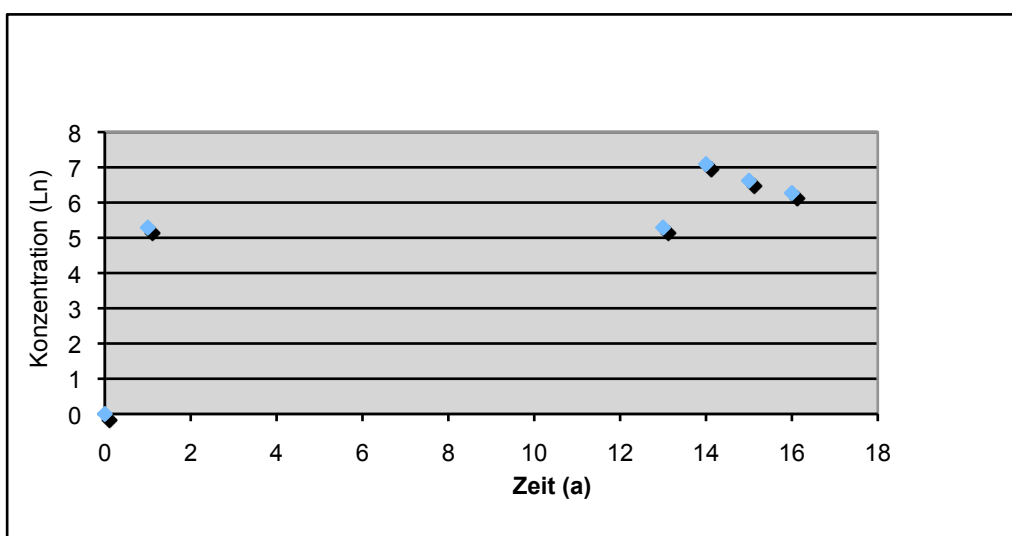


Diagramm 23: Kohlenwasserstoffentwicklung am Brunnen B 1

Bei den BTEX-Aromaten ist ein uneinheitlicher Trend in der Konzentrationsentwicklung mit einem Maximum im Mai 2003 (0,254 mg/l BTEX) und unauffälligen Gehalten im November 2003 festzustellen, was vermutlich auf Verdünnungseffekte aufgrund eines vermehrten Grundwasseraufkommens sowie auf die Auswirkungen der Bodenluftsanierung auf dem OT/KRG-Grundstücken zurückgeführt werden kann.

Im Juni 2004 wurden erneut erhöhte Werte (0,165 mg/l BTEX) analysiert. Aufgrund der stark wechselnden Konzentrationen ist eine kurzfristige Beurteilung bezüglich einer Zu- oder Abnahme nicht möglich.

Längerfristig (seit 1988) bewertet findet - wie bei dem Brunnen B 29 - eine Zunahme der BTEX-Gehalte (150 %) im Grundwasser statt.

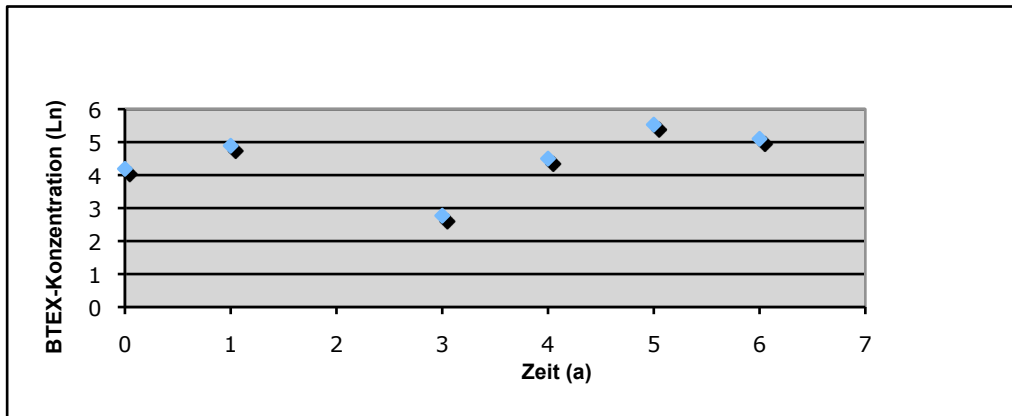


Diagramm 24: BTEX-Entwicklung am Brunnen B1

Die TOC-Gehalte steigen aufgrund des höheren Schadstoffaufkommens im Grundwasser auf Werte von 20,5 mg/l bis 38,5 mg/l an.

Fazit:

Zwischen dem Brunnen B 29 auf dem OT-Grundstück und dem Brunnen B 1, östlich der Westuferstrasse gelegen, scheint es hinsichtlich der Schadstoffentwicklung eine Verbindung zu geben.

In beiden Brunnen findet, längerfristig betrachtet, keine KW-Reduzierung statt aber eine deutliche Zunahme der BTEX-Konzentrationen.

Höhere Wasserstände mobilisieren die im Umfeld der Messstelle vorkommenden Schadstoffanreicherungen im Boden.

3.5 Nördlicher Abstrom

Die Brunnen B 3, B 13, B II und B 5 liegen innerhalb des nordöstlichen bis nördlichen Abstroms (siehe **Anlage 9.1**).

NATÜRLICHE ABBAU- UND RÜCKHALTEPOTENTIALE IM QUARTÄREN GRUNDWASSER
DER WESTUFERSTRASSE IM STADTHAFENGEBIET ESSEN

Pegel LAWA-Wert	Datum	KW > 400 µg/l	BTEX > 50 µg/l	TOC >100 mg/l	GW-Stand
B 3	Feb 88	1400	2506		
	Mär 88		2504		
	Jan 89	600	2082		
	Jul 01	1500	162		
	Okt 02	1000	26,3		34,72
	Feb 03	1300	22,48		
	Mai 03	200	<0,10	141	34,80
	Aug 03	800	38	126,8	
	Nov 03	360	<100	116	34,77
	Mär 04	<100	31	153	
	Jun 04	100	210	121,3	34,64
	Nov 04	100	330	152	34,70
B 13	Jan 89	600	4,7		
	Aug 92	<100	2154		
	Dez 92		12,7		
	Jan 93		1,76		
	Aug 97	<100	7		
	Jun 98	<100	3,67		
	Okt 98	<100	90		
	Okt 98	<100	80		
	Jul 01	100	<0,10		
	Okt 02	<100	<0,10		33,99
	Mai 03	200	<0,10	44,5	34,05
	Nov 03	<100	27,1	31,8	34,02
	Jun 04	<100	36	18,4	33,87
B II	Aug 97	<100	0,99		
	Jun 98	<100	0,42		
	Jul 01	<100	<0,10		
	Okt 02	<100	<0,10		33,76
	Mai 03	<100	<0,10	28,6	33,84
	Nov 03	<100	<0,10	24,2	33,79
	Jun 04	<100	9	10,5	33,62
B 5	Feb 88	500	501		
	Mär 88		275		
	Jan 89	1700	587		
	Jul 01	600	<0,10		
	Okt 02	<100	3,2		32,76
	Feb 03	300	4,75		
	Mai 03	100	<0,10	55,4	32,79
	Aug 03	<100	4	40,2	
	Nov 03	<100	<0,10	40,4	32,82
	Mär 04	<100	4	52,5	
	Jun 04	100	<1	28,1	32,71
	Nov 04	< 100	<1	40,4	32,80

Tabelle 7: Untersuchungsergebnisse aus dem nördlichen Abstrom

Der **Brunnen B 3** hatte im Mai 2003 die höchsten Grundwasserstände und im Juni 2004 die niedrigsten Wasserstände, so dass eine maximale Grundwasserschwankungsrates von 16 cm vorliegt.

Ein Zusammenhang der Wasserstände mit den Konzentrationsschwankungen im Brunnen lässt sich nicht erkennen.

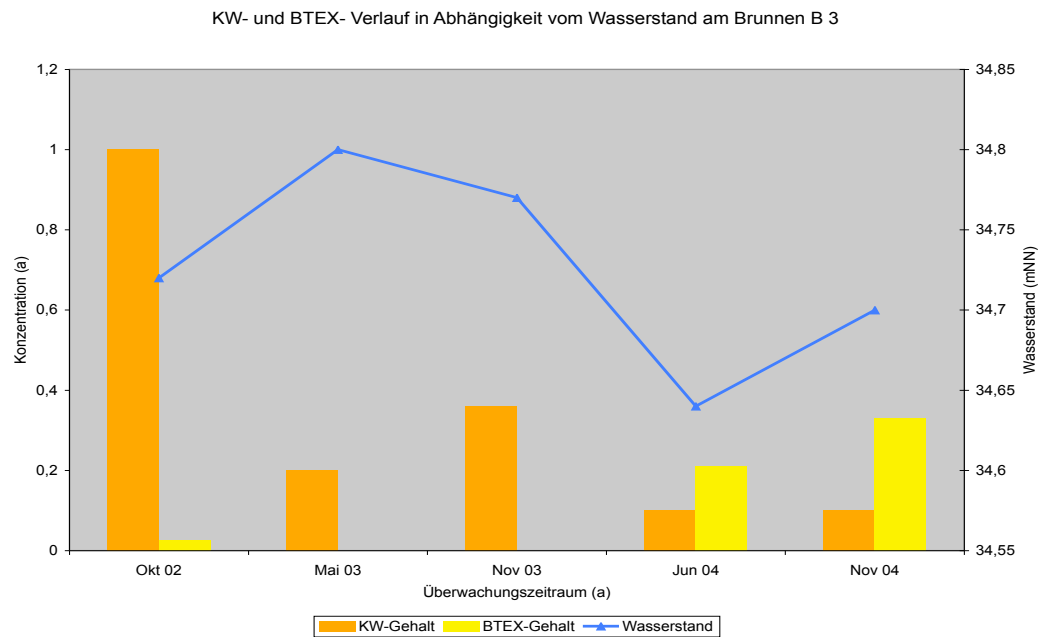


Diagramm 25: KW- und BTEX-Verlauf am Brunnen B 3

Die Kohlenwasserstoffe lagen zwischen Oktober 2002 und August 2003 über den Grenzwerten von 0,4 mg/l KW und nahmen danach kontinuierlich auf < 0,1 mg/l KW (Juni 2004) ab.

Auch die längerfristige Beurteilung (seit 1988) des Konzentrationsverlauf der KW zeigt eine Reduzierung von 1,4 mg/l KW auf i. M. 0,066 mg/l KW, was innerhalb von 16 Jahren einem Schadstoffrückgang von 92,9 % entspricht sowie einer Biodegradationsrate von 0,12 pro Jahr.

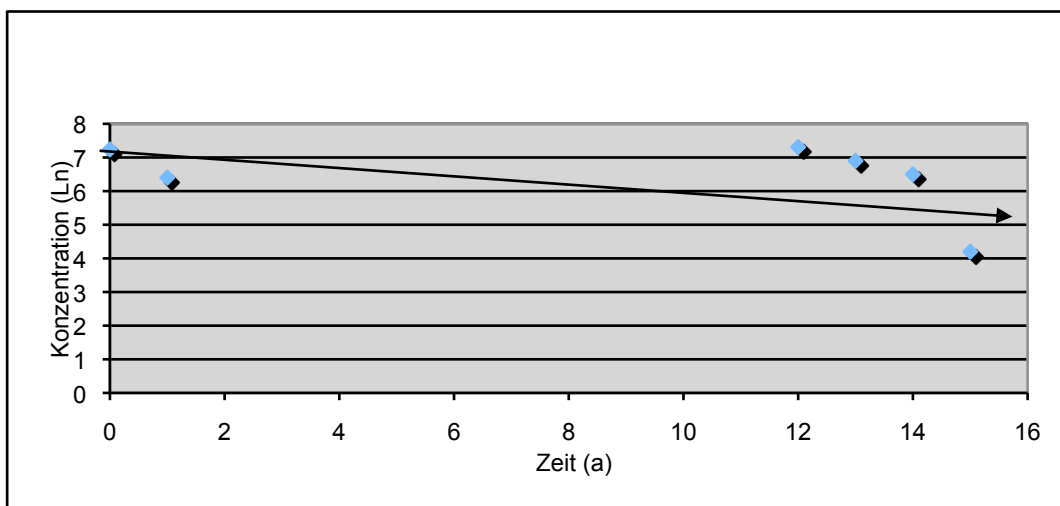


Diagramm 26: Kohlenwasserstoffentwicklung am Brunnen B 3

Die BTEX-Aromaten zeigten – mit Ausnahme der Juni und November 2004 Messungen (0,210/0,330 mg/l BTEX) – im Rahmen der Zweijahresmessung keine Grenzwertüberschreitungen.

Der Vergleich mit den älteren Messergebnissen ab 1988 belegt einen deutlichen Abbau der Schadstoffe von 2,506 mg/l auf i. M. 0,0822 mg/l BTEX. Dies bedeutet, innerhalb von 16 Jahren wurden 92,4 % des Schadstoffaufkommens abgebaut, was einer Biodegradationsrate von 0,16 pro Jahr entspricht.

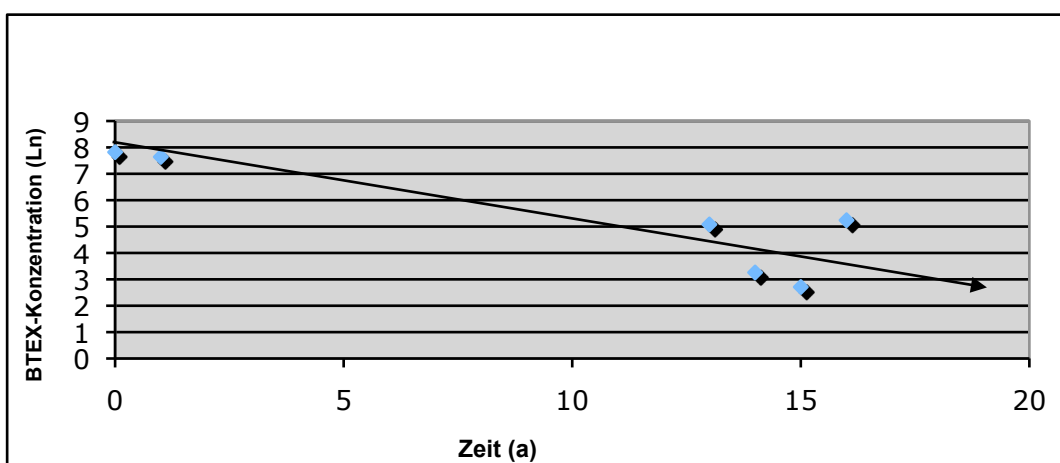


Diagramm 27: BTEX-Entwicklung am Brunnen B 3

Die TOC-Konzentrationen sind generell mit 110 µg/l bis 152 µg/l TOC als erhöht einzustufen. Bei den durch die TOC-Untersuchung erfassten Stoffen kann es sich u.a. auch um die Abbauprodukte des BTEX-Abbaus handeln.

Der **Brunnen B 13** hatte im Mai 2003 mit 34,05 mNN den höchsten und im Juni 2004 mit 33,87 mNN den niedrigsten Wasserstand, so dass sich eine maximale Wasserstandsschwankung von 18 cm ergibt.

Während des zweijährigen Überwachungszeitraumes gab es bei den Verdachtsstoffen KW und BTEX keine Grenzwertüberschreitungen.

Die TOC-Gehalte lagen in leicht erhöhten Konzentrationen von 18,4 mg/l bis 44,5 mg/l TOC vor.

Auch die langfristige Bewertung des Schadstoffaufkommens ab 1989 bestätigt, dass im Umfeld des Brunnens B 13 gering beaufschlagtes Grundwasser fließt.

Der **Brunnen B II** zeigt – ähnlich wie der Brunnen B 3 – kein Schadstoffaufkommen im Grundwasser bei den Verdachtsstoffen KW und den BTEX-Aromaten.

Die TOC-Gehalte liegen in unbedenklichen Größenordnungen von 10,5 mg/l bis 28,6 mg/l TOC.

Was die Wasserstände betrifft wurden im Mai 2003 die höchsten Wasserstände (33,84 mNN) und im Juni 2004 die niedrigsten Wasserstände (33,62 mNN) ermittelt. Dies bedeutet eine maximale Differenz von 22 cm innerhalb des zweijährigen Überwachungszeitraumes.

Ein Einfluss der unterschiedlichen Grundwasserstände auf eine Schadstofffreisetzung lässt sich aus dem vorliegenden Datenbestand nicht ableiten.

Der **Brunnen B 5**, im nördlichen Abstrom des Gesamtgeländes gelegen, weist im Rahmen des Messprogramms nur eine geringe Grundwasserschwankungsbreite von 11 cm auf, wobei im November 2003 die höchsten Wasserstände

(32,82 mNN) und im Juni 2004 die niedrigsten Wasserstände (32,71 mNN) gemessen wurden.

Seit Oktober 2002 wurden keine Grenzwertüberschreitungen bei den Parametern Kohlenwasserstoffen und den BTEX-Aromaten ermittelt, denn die analysierten Gehalte lagen bei beiden Parametern im Bereich der methodenspezifischen Nachweisgrenze.

Die Langzeitbetrachtung zeigt für die Kohlenwasserstoffe und die BTEX-Aromaten einen vollständigen Abbau auf, wobei die Biodegradationsraten bei 0,16 bis 0,35 pro Jahr liegen.

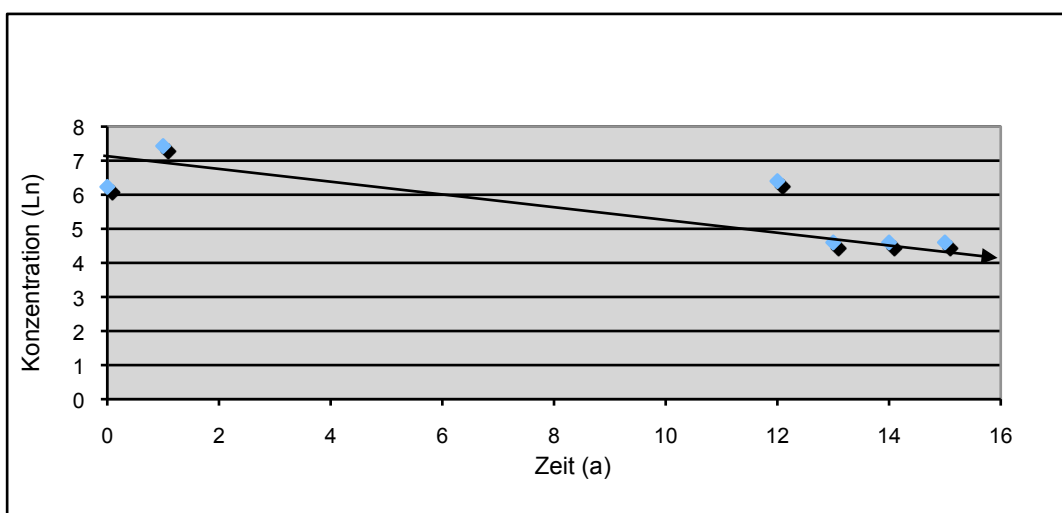


Diagramm 28: Kohlenwasserstoffentwicklung am Brunnen B 5

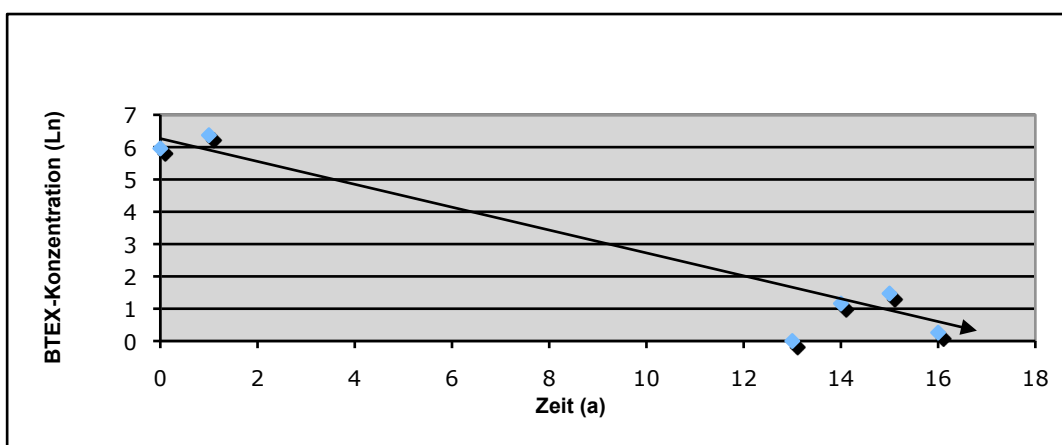


Diagramm 29: BTEX-Entwicklung am Brunnen B 5

Die gering schwankenden Grundwasserstände haben keinen messbaren Einfluss auf die Schadstofffreisetzung.

Die TOC-Gehalte sind mit 28,1 mg/l bis 55,4 mg/l TOC leicht erhöht.

Fazit:

In allen nördlich gelegenen Abstrombrunnen ist sowohl im Rahmen des zweijährigen Messprogramms von 2002 bis 2004 als auch auf der Grundlage der älteren Messungen seit 1988/1989 ein deutlicher Rückgang bei den Kohlenwasserstoffen und den BTEX-Aromaten nachweisbar.

Wasserstandsschwankungen haben nach dem derzeitigen Kenntnisstand keinen relevanten Einfluss auf die Schadstofffreisetzung.

3.6 Ergebnisse und Diskussion

Zusammenfassend wird der Konzentrationsverlauf der Hauptkontaminanten und der Begleitparameter an den überwachten Messstellen, der einen Zeitraum von 15 bis 16 Jahren berücksichtigt, folgendermaßen interpretiert:

Generell konnte anhand der Untersuchungsbefunde eine Eingrenzung des Grundwasserschadens in einem Quell-, Fahnenrand- und Abstrombereich (Redox-Zonierung) vorgenommen werden.

Des Weiteren konnte der Nachweis erbracht werden, dass die Abstromfahne hinsichtlich der KW-Belastung schrumpft und einen quasi stationären Status bei den BTEX-Aromaten erreicht hat.

Diese analytischen Beweise – nämlich die Abnahme der Schadstoffkonzentration im Grundwasser innerhalb eines Zeitraumes von 15/16 Jahren im unterstromigen Bereich - sind ein erstes Anzeichen für einen etablierten Rückhalt / Abbau im Untersuchungsgebiet.

KW-Belastung im Grundwasser im Überwachungszeitraum

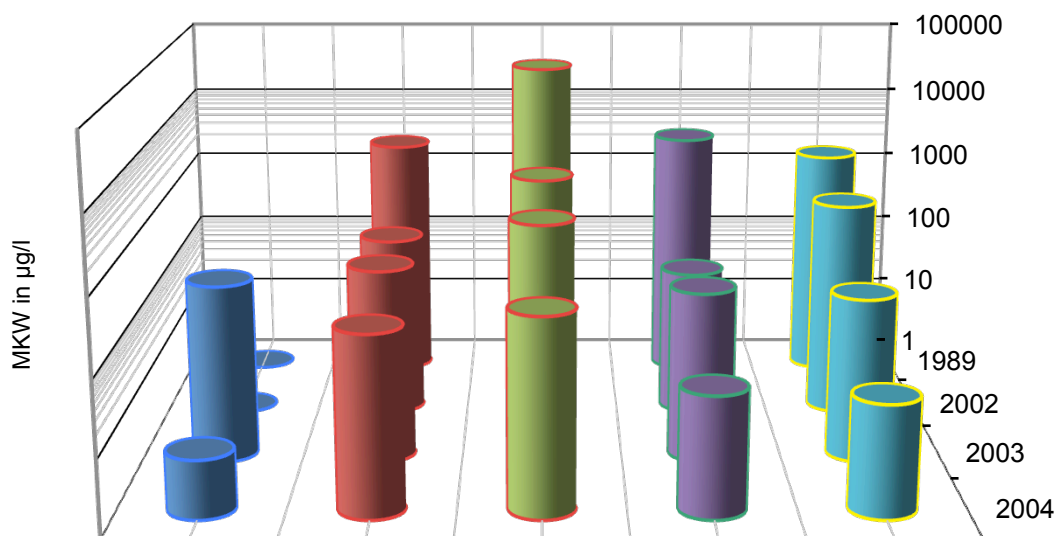


Diagramm 30: Entwicklung der Kohlenwasserstoffgehalte im Überwachungszeitraum

BTEX-Belastung im Grundwasser im Überwachungszeitraum

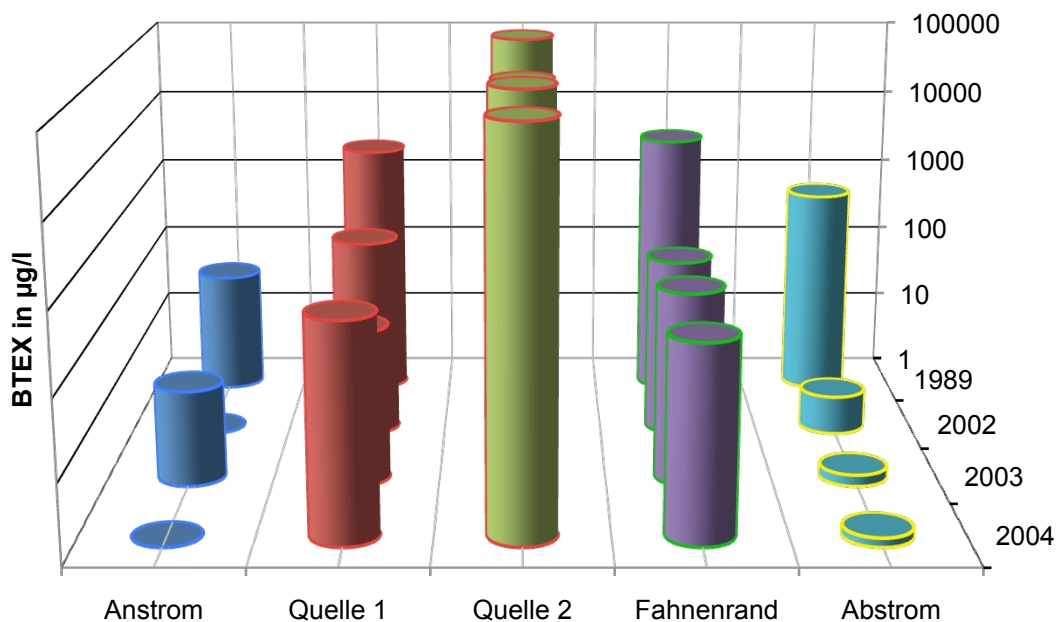


Diagramm 31: Entwicklung der BTEX- Gehalte im Überwachungszeitraum

Aus altlastentechnischer Sicht kann auf der Grundlage der Entwicklung der Schadstoffbelastung der Ausschluss einer Gefährdung bezüglich der Transferpfade Grundwasser-Mensch und Grundwasser-Bodenluft-Mensch bestätigt werden.

Im Detail konnte nachgewiesen werden, dass die Ganglinien der Schadstoffgehalte im Schadenszentrum, den Fahnenrändern und dem nördlichen Abstrom bei den Kohlenwasserstoffen tendenziell abnehmende Schadstoffkonzentrationen aufweisen und somit einen Rückgang der Schadstofffahne belegen.

In den vorangegangenen 15 Überwachungsjahren fand ein dominierender Kohlenwasserstoffabbau statt, wobei im Quellbereich die Biodegradationsrate höher lag als im Fahnenrandbereich.

Bei den BTEX-Aromaten setzt demgegenüber ein Rückgang der Konzentrationen im Bereich der Fahnenränder und des nördlichen Abstroms ein, allerdings auf einem wesentlich niedrigeren Niveau im Vergleich zum Kohlenwasserstoffabbau.

Diese Tendenz wurde auch in den Untersuchungen von Chiang und Borden (zitiert in Sturmann et al, 1995) beschreiben und hängt mit der limitierten Nachlieferung von Sauerstoff in das Quelleninnere zusammen, so dass häufig am aeroben Rand einer Schadstofffahne höhere Abbauraten beobachtet werden als in der Fahne.

Die Messung der Sauerstoffgehalte im gesamten Untersuchungsgebiet (siehe Abb. 13) bestätigt diesen Ansatz, denn an den Fahnenrändern herrschen aerobe Verhältnisse, während in den Quellbereichen ein Sauerstoffdefizit messbar ist.

In den Brunnen SB 1 und B3S fand in den ersten zwei bis vier Jahren ein vergleichsweise hoher BTEX-Abbau statt, während danach in den Schadstoffzentren und dem östlichen Abstrom mehr von einer Stagnation bzw. einem Anstieg der Schadstoffgehalte auszugehen ist, so dass derzeit – wie oben beschrieben - die BTEX-Abbauraten des Fahnenrandbereiches maßgeblich sind.

**NATÜRLICHE ABBAU- UND RÜCKHALTEPOTENTIALE IM QUARTÄREN GRUNDWASSER
DER WESTUFERSTRASSE IM STADTHAFENGEBIET ESSEN**

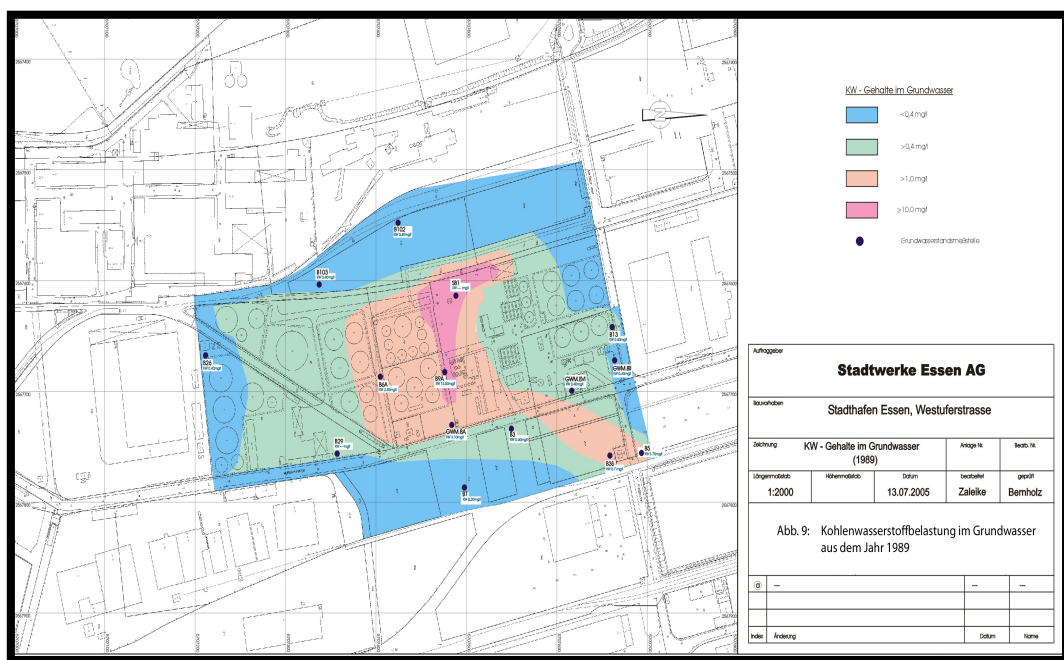
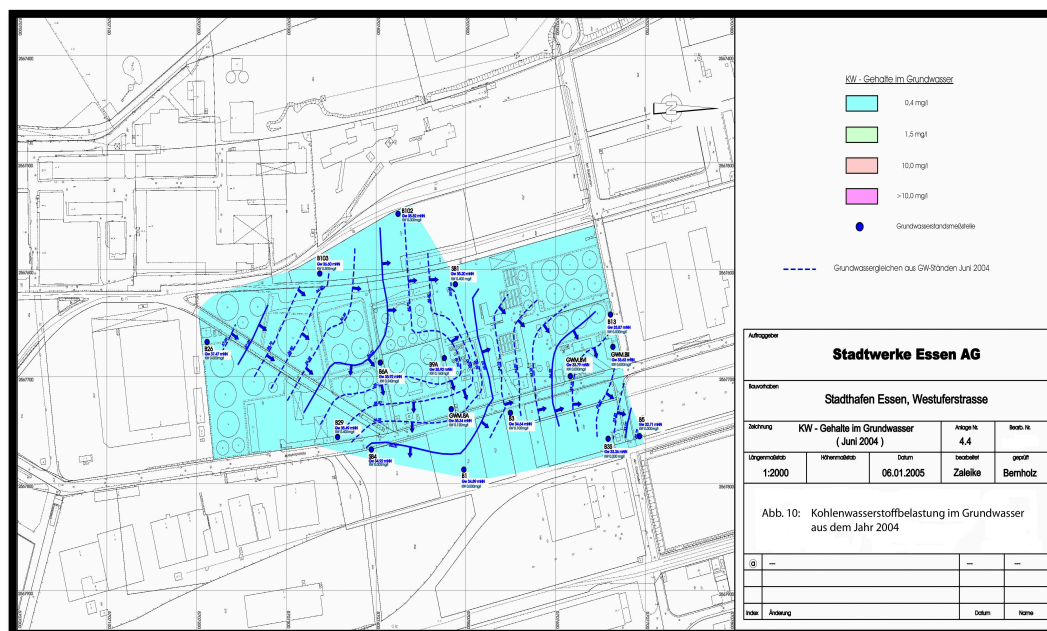


Abb. 9 und 10: Rückgang der Kohlenwasserstoffe im Grundwasser von 1989 bis 2004



**NATÜRLICHE ABBAU- UND RÜCKHALTEPOTENTIALE IM QUARTÄREN GRUNDWASSER
DER WESTUFERSTRASSE IM STADTHAFENGEBIET ESSEN**

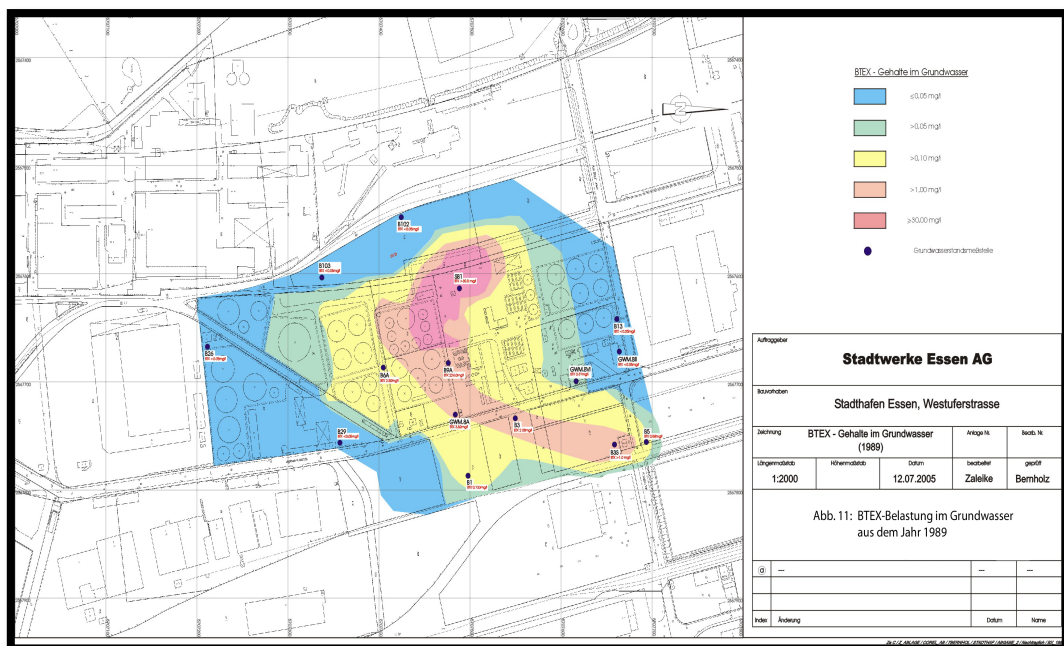
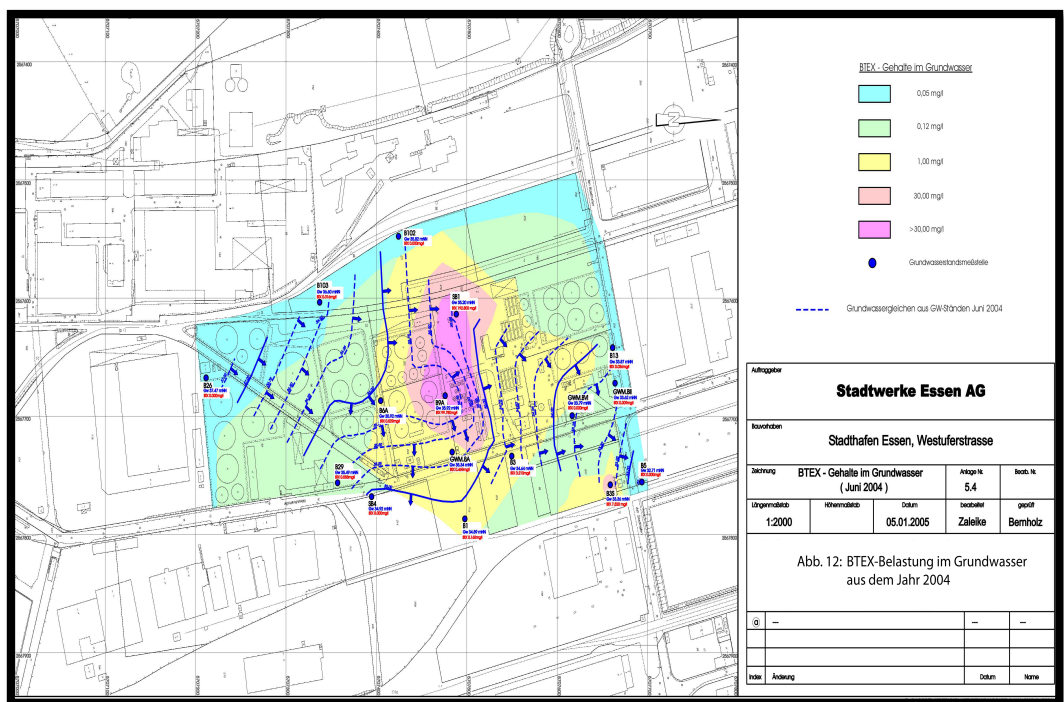
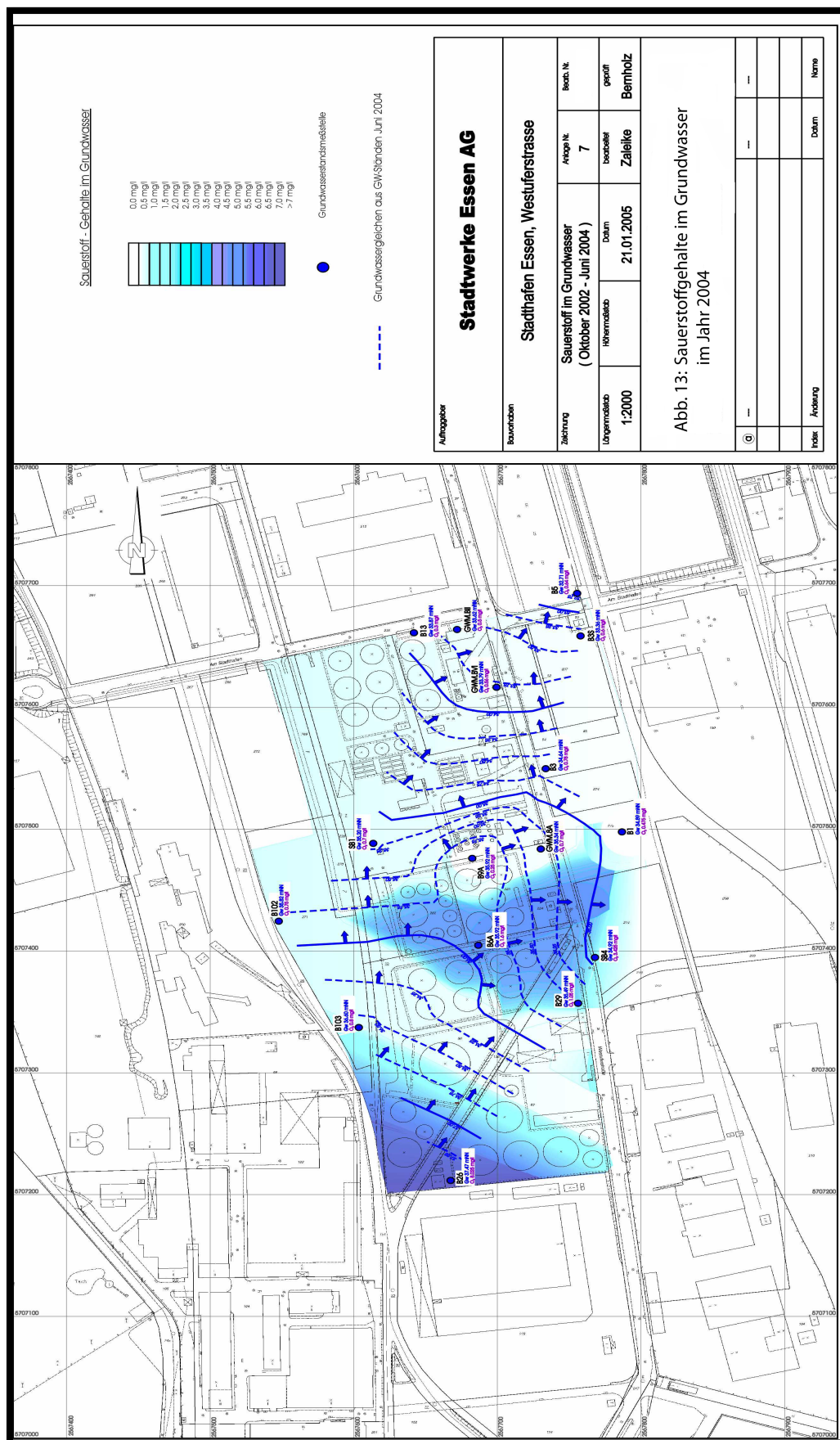


Abb. 11 und 12: Rückgang der BTEX-Aromaten im Grundwasser von 1989 bis 2004, vor allem an den Fahnenrändern und dem nördlichen Abstrom



NATÜRLICHE ABBAU- UND RÜCKHALTEPOTENTIALE IM QUARTÄREN GRUNDWASSER
DER WESTUFERSTRASSE IM STADTHAFENGEBIET ESSEN



Da der Schadstoffabbau über die Zulieferrate externer Elektronenakzeptoren gesteuert wird, muss man davon ausgehen, dass das Elektronenakzeptorpotential erschöpft ist und die externe Zulieferrate nicht mehr ausreicht. Dies würde bedeuten, dass ohne unterstützende Maßnahmen (z.B. ENA) die Masse in der Quelle mit der Alterung der Quelle zwar abnimmt, die Schadstoffemission (hier BTEX-Aromaten) dabei aber sehr lange auf hohem Niveau bleiben würden.

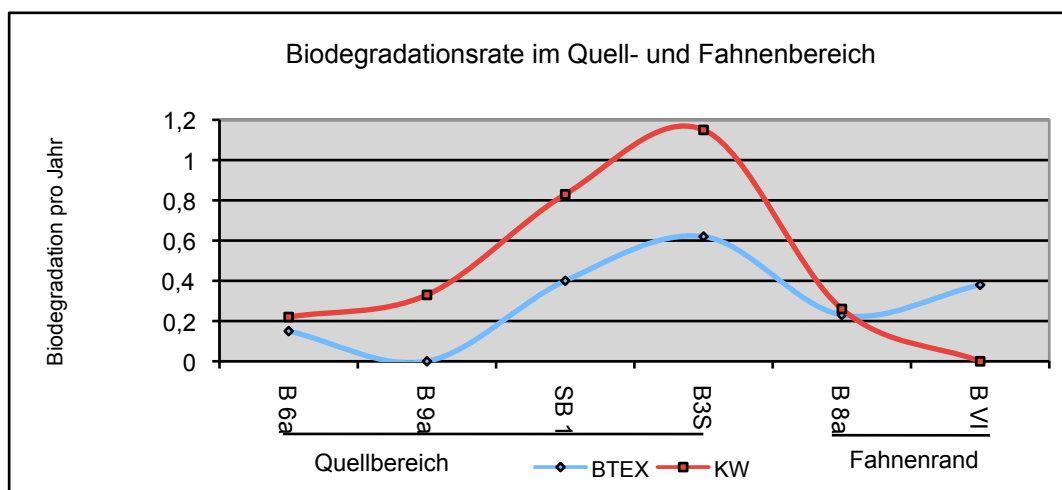


Diagramm 32: Biodegradationsrate im Quell- und Fahnenbereich

Der Vergleich mit anderen Studien (Rice et al 1995, Schiedek et al 1997, Agel et al 1999, Wiedemeier et al 1999) zeigt, dass sich ca. 90 % der untersuchten Altlastenstandorte bezüglich ihrer Schadstofffahnenentwicklung im Stadium „Erreichen der Stationarität“ befinden, was einem Gleichgewicht zwischen Schadstoffemission und biologischen Abbau entspricht, oder in einer „Stationarität über lange Zeit“, was einer Abnahme der Quelle, aber auch einer Schadstoffemission auf hohem Niveau, entspricht. Welcher Zustand vorliegt, hängt überwiegend von den Eigenschaften der standorteigenen Böden und der Art und dem Alter der eingetragenen Schadstoffe zusammen.

Grundsätzlich liegen im Untersuchungsgebiet die Monoaromaten Toluol, Ethylbenzol und Xylol auf einem deutlich niedrigeren Konzentrationsniveau als das Benzol, was zum einen mit dem hohen Mobilitätspotential des Benzols gegenüber den anderen Monoaromaten erklärt werden kann sowie den vergleichsweise schlechteren mikrobiellen Abbaueigenschaften von Benzol, welches deshalb mit dem Grundwasserabstrom verlagert wird.

Normalerweise ist der TOC (total organic carbon) bzw. DOC (dissolved organic carbon) ein wichtiger Parameter bei den Abbau- und Umwandlungsprozessen im Boden.

Im Überwachungszeitraum schwankten die TOC-Gehalte im Anstrom zwischen 8 und 63,6 mg/l, im Quellbereich zwischen 21,6 und 1370 mg/l, im Fahnenrandbereich zwischen 18,5 und 82,4 mg/l und im Abstrom zwischen 8,7 und 121,3 mg/l.

Anhand dieser Untersuchungsergebnisse kann gezeigt werden, dass je höher der TOC- Gehalt ist, desto deutlicher werden die Adsorptionsvorgänge im Untergrund und die mikrobiellen Abbauprozesse beeinflusst, denn durch die Anlagerung von Kontaminanten an die natürlichen organischen Bodensubstanzen wird die Verweilzeiten im Boden und damit die Abbauproduktivität erhöht, gleichzeitig wird mit diesem Prozess die Verfügbarkeit und Mobilität der Stoffe herabgesetzt (UBA, 2004).

Als Elektronendonator steht der TOC/ DOC in Konkurrenz zum Abbau von Schadstoffen, aber TOC/DOC können auch einen positiven Einfluss auf den co-metabolischen Abbau von Schadstoffen haben (Hüsemann et al, 1994).

Im Untersuchungsgebiet wurden Grundwasserschwankungen von 8 – 55 cm gemessen. Außerdem wurden an einzelnen Brunnen – während der Überwachungskampagne - stark variierende Schadstoffkonzentrationen bei KW und BTEX im Grundwasser nachgewiesen.

Da die Wechselwirkung zwischen der ungesättigten und der gesättigten Bodenzone die Lösung, Verteilung, Ausbreitung sowie den biologischen Abbau von Schadstoffen beeinflusst, können Grundwasserschwankungen einen erheblichen Einfluss auf die Milieubedingungen haben (UBA 2006).

Neben Einträgen von Anionen und Kationen aus dem Grundwasser in die ungesättigte Bodenzone können umgekehrt sorbierte Stoffe aus der Feststoffmatrix gelöst und in das Grundwasser verlagert werden (Kabardin 2006). Außerdem können die Grundwasserschwankungen zu einer temporären Veränderung des Wasserhaushaltes sowie zu einer Änderung des

Luftporenraumes im Grundwasserschwankungsbereich führen und somit zu veränderten Milieubedingungen beitragen (Blume 1990).

Deshalb kann als ein Ergebnis der Grundwasserüberwachung festgehalten werden, dass die zeitliche Variation der Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser nicht nur von der Intensität der Abbauprozesse bestimmt wird, sondern auch von der Entwicklung der Grundwasserstände. Zeitweilig ansteigende Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser stehen deshalb nicht im Widerspruch zur Wirksamkeit biologischer Abbauprozesse.

4.0 Chemisch-physikalische-hydraulische Daten und biologischer Abbau

In welchem Maße schädliche Grundwasserinhaltsstoffe zu einer Gefährdung des Grundwassers führen können, ist in erster Linie durch ihr Ausbreitungspotential begründet (Stupp et al, 2006).

Generell kann man davon ausgehen, dass ein Schadensherd, bei dem über viele Jahre Schadstoffe in den Untergrund gelangt sind, über lange Zeiträume Schadstoffe emittiert.

Das Verhalten im Grundwasser basiert auf den chemisch-physikalisch-biologischen Stoffdaten. Diese werden für die beiden Schadstoffgruppen Kohlenwasserstoffe $C_9 - C_{24}$ (Diesel und Heizöle) und die leichtflüchtig aromatischen Kohlenwasserstoffe $C_5 - C_{10}$ (BTEX-Aromaten) nachgehend einer vergleichenden Betrachtung unterzogen:

Kennwerte	KW $C_9 - C_{24}$	BTEX-Aromaten $C_5 - C_{10}$
Dichte (g/cm^3)	0,8 ¹	0,7 ¹
Wasserlöslichkeit (mg/l)	5 – 20 ¹	ca. 100 ¹
KOC-Wert (l/kg)	-	127 ³
Henry-Koeffizient ($Pa \cdot m^3/mol$)	0,001 – 0,0001 ³	0,1 ³
Dampfdruck (mbar)	1 ¹	50 – 90 ¹
Abbaubarkeit	hoch	mittel

1: GESTIS-Stoffdatenbank ; 2: UBA 2003; 3: EPA 1999

Tabelle 8: Chemisch-physikalische Daten zu den KW und BTEX-Aromaten

Die Kohlenwasserstoffe und die BTEX-Aromaten zählen mit Dichten von $< 1 \text{ g/cm}^3$ zu den sogenannten LNAPL (light non aqueous phase liquids), also zur sogenannten Leichtphase, die dem Grundwasser aufschwimmen.

Die Wasserlöslichkeit der Kohlenwasserstoffe hängt stark von deren Kettenlänge ab. Mit zunehmender Kettenlänge wird die Mobilität geringer, da die Wasserlöslichkeit und die Flüchtigkeit abnehmen. Die KW-Phasen sind mit dem Grundwasser nicht mischbar.

Die BTEX-Aromaten sind aufgrund der relativ hohen Wasserlöslichkeit im Grundwasser sehr mobil.

Der Koc-Wert steuert die Verteilung eines Stoffes zwischen Wasser und Boden in Abhängigkeit vom organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens. Ein niedriger Wert bedeutet, dass wenig Adsorption an den Bodenpartikel stattfindet. Der Koc-Wert für die BTEX-Aromaten zeigt eine Tendenz zur Adsorption an organisches Material im Boden bzw. an den eigentlichen Bodenkörper.

Der Henry-Koeffizient bestimmt die Verteilung eines Stoffes zwischen der Luft- und der Wasserphase. Je niedriger der Wert, desto stärker liegt das Verteilungsgleichgewicht auf der Seite der Wasserphase. Wie der Vergleich der Henry-Konstante zeigt, besitzen die BTEX-Aromaten eine weitaus höhere Tendenz der Überführung von der Wasser- in die Luftphase. Der Henry-Koeffizient für die Kohlenwasserstoffe liegt zwischen $0,001 - 0,0001 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$ und der für die BTEX-Aromaten bei $0,1 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$. Dies bedeutet, dass die BTEX-Aromaten gut desorbierbar sind.

Der Dampfdruck beschreibt die Neigung eines Stoffes aus seiner flüssigen Phase in die gasförmige Phase überzutreten. Die Kohlenwasserstoffe haben demnach ein sehr geringes Ausgasungspotential gegenüber den BTEX-Aromaten, die flüchtige Eigenschaften besitzen.

Im Hinblick auf den biologischen Abbau gilt, dass beide Schadstoffgruppen mikrobiell abbaubar sind, wobei neben der Länge der Kohlenwasserstoffketten vor allem die Milieueigenschaften des Aquifers ausschlaggebend sind. Sowohl die Kohlenwasserstoffe als auch die BTEX-Aromaten können von den Mikroorganismen als Kohlenstoff- oder Energiequelle genutzt werden, oder sie werden co-metabolisch durch Enzyme transformiert (Somsamak, 2001).

Neben den Stoffdaten haben Allgemein und Aquifer - Parameter einen Einfluss auf das Migrationsverhalten von organischen Inhaltsstoffen im Grundwasser (siehe Tabelle 9).

Der Faktor Zeit und die Quellstärke des Schadenherdes spielen bei der Betrachtung der Migrationsstrecken eine wichtige Rolle. Unter der Quellstärke wird die Menge an Wasserinhaltsstoffen verstanden, die in Lösungsform vom Schadensherd ausgeht.

Die Quellstärke im Untersuchungsgebiet betrug in der ungesättigten Bodenzone bei den KW > 10.000 mg/kg bzw. > 1.000 mg/kg BTEX und in der gesättigten Bodenzone bei den KW 100 mg/l bzw. 30 mg/l BTEX.

Der genaue Schadenseintritt ist nicht bekannt, die Belastungssituation wird aber seit 1989 dokumentiert.

Allgemeine Parameter	Aquifer-Parameter	Stoff-Parameter
Stoffmenge	Durchlässigkeit	Wasserlöslichkeit
Quellstärke	Fließgeschwindigkeit	Sorption
Alter des Schadens	Advektion	Retardation
Migrationszeit	Dispersion (mechanisch)	Diffusion (molekular)
Co-Kontaminanten	Verdünnungseffekte	Abbau-
	Grundwassermilieu	/Umwandlungsfähigkeit
	Grundwasserchemismus	Ausgasungspotential
	Sorbentien	
	Mikroorganismen	
	Nährstoffangebot	

Tabelle 9: Einflussparameter auf das Migrationsverhalten von organischen Inhaltsstoffen im Grundwasser (verändert nach Stupp et al 1999).

Demnach hatte sich im Jahr 1989 eine Fahnenlänge bei den KW von ca. 150 Meter und bei den BTEX-Aromaten von mehr als 300 Metern ausgebildet.

In den Messungen des Jahres 2004 hatte sich die Schadstofffahne bezogen auf die KW-Belastung aufgelöst (Grenzwertunterschreitung) und bei den BTEX-Aromaten war die Fahne auf 75 Meter geschrumpft.

Ein Vergleich mit den von Stupp, Teutch, Grathwohl und Schiedeck (1997 – 1999) ausgewerteten Kontaminationsfahnen für die Stoffe KW und BTEX zeigt für die Anfangsphase der vorliegenden Untersuchung eine gute Übereinstimmung, denn die mittleren Transportweiten der o.g. Autoren lagen für KW zwischen 10 und 160 Meter und für BTEX bei 50 bis 200 Meter. Danach bilden sich verschiedene Entwicklungsphasen aus, die von dem Zustand der Untergrundgegebenheiten und von dem Alter der Untergrundverunreinigung abhängig ist (Teutsch et al, 2000).

4.1 Abschätzung des Grundwasserabflusses, der Schadstofffrachten und Abbauraten

Zur Bewertung geogener und mikrobieller Rückhalte- und Abbauleistungen, aber auch vor dem Hintergrund einzuhaltender Sanierungsziele, ist eine Einschätzung der aus dem Untersuchungsgebiet abströmenden Schadstoffe über den Grundwasserpfad notwendig.

Zur Erhebung von hydraulischen Grundlagendaten wurden an mehreren Brunnen mehrtätige Pumpversuche durchgeführt. Als repräsentatives Untersuchungsergebnis sind die Daten von dem Brunnen SB 1 – der im Schadstoffzentrum liegt - in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

Geohydraulische Parameter	SB 1
Transmissivität	$1,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
k-Wert	$2,8 \times 10^{-5} \text{ m/s}$
Förderleistung	$0,37 \text{ m}^3/\text{h}$
Absenkung	1,04 m
Reichweite des Absenktrichters	50 m

Tab. 10: Pumpversuche an einem repräsentativen Brunnen

Die daraus resultierenden Berechnungen im Rahmen von Pumpversuchen ergeben, dass die mittleren Grundwasserfließgeschwindigkeiten im Untersuchungsgebiet zwischen 14 cm/d und 24 cm/pro Tag bei einem Porenvolumen von 15 % liegen.

Unter Berücksichtigung einer Retardation der Schadstoffe durch die Bodenmatrix errechnete sich eine mittlere Abstandsgeschwindigkeit für die Schadstoffe von 2 cm bis 8 cm pro Tag.

Das Verhältnis der Fließgeschwindigkeit des Grundwassers zur Transportgeschwindigkeit der Verbindung wird durch den Retardationsfaktor R beschrieben. Eine Verbindung, die nicht zurückgehalten (retardiert) wird, bewegt sich mit der gleichen Geschwindigkeit wie das Grundwasser und besitzt daher den

Wert $R = 1$. Eine Substanz, die mit der halben Geschwindigkeit des Grundwassers transportiert wird, besitzt den Wert $R = 2$.

Der Retardationsfaktor für KW und BTEX-Aromaten wird in der Literatur mit 3 und 2 angegeben (Newell et al. 1996).

Zur Berechnung der Schadstofffrachten wurden die Messungen aus den Schadenszentren und dem Gesamtabstrom verwendet.

Profil A:	Schadensquelle,	Brunnen 6a und 9a
Profil B:	Schadensquelle,	Brunnen 9a und SB1
Profil C:	östlicher Abstrom	Brunnen 29 und 8a
Profil D:	nordöstl. Abstrom	Brunnen 8a und B VI
Profil E:	nördlicher Abstrom	Brunnen 13, II, 5

Die Frachten wurden aus dem arithmetischen Mittelwert der Einzelergebnisse (worst-case Betrachtung) aus den Messungen Oktober 2002 bis November 2004 errechnet.

Als k -Wert wurde ein einheitlicher Durchschnittswert von $1,6 \times 10^{-5}$ m/s bei einem hydraulischen Gefälle von 1 % sowie einer variierenden Aquifermächtigkeit zugrunde gelegt.

Zusammengefasst ergeben sich bei den worst-case Betrachtungen folgende Volumen- und Massenströme:

	Q (m ³ /d)	KW (g/d)	BTEX (g/d)
Profil A	1,94	0,95	104
Profil B	3,13	3,31	287
Summe	5,07	4,26	391

Tabelle 11: Maximal möglicher Grundwasserabfluss aus den Schadenszentren

	Q (m ³ /d)	KW (g/d)	BTEX (g/d)
Profil C	2,50	1,59	0,67
Profil D	5,93	0,33	0,99
Profil E	6,71	0,25	0,04
Summe	15,14	2,17	1,7

Tabelle 12: Maximal möglicher Grundwasserabfluss im östlichen und nördlichen Abstrom

Überschlägig errechnet sich mit diesen Daten ein Grundwasserabstrom aus den Schadstoffquellbereichen von 5,07 m³/d mit theoretischen Maximalfrachten für KW von 4,26 g/d und BTEX von 391 g/d.

Im Abstrom des Gesamtgeländes findet sich demgegenüber ein Grundwasserabfluss von 15,14 m³/d mit KW-Frachten von 2,17 g/d und BTEX-Frachten von 1,7 g/d.

Dies bedeutet, dass ca. 50 % der KW-Frachten und mehr als 99 % der BTEX-Frachten nicht das Untersuchungsgebiet verlassen und mikrobiell abgebaut oder zurückgehalten werden.

Die Berechnung der jährlichen Rückgangsraten anhand der einzelnen Brunnen aus den Schadenszentren (Brunnen B 6a, 9a, SB 1 und B3S) und den Fahnenrändern (Brunnen 8a und VI) geht aus folgender Aufstellung hervor:

Brunnen	Kohlenwasserstoffe	BTEX-Aromaten
6a	0,63	0,19
9a	5,78	/
SB 1	8,32	/
B3S	1,83	/
8a	0,27	0,25
VI	/	0,02

Fußnote: / = keine Abbauraten

Tabelle 13: Jährliche Rückgangsraten aus dem Bereich der Schadenszentren und Fahnenrändern (in mg/l)

Die höchsten Rückgangsraten bei den Kohlenwasserstoffverbindungen lassen sich an den höchst belasteten Brunnen nachweisen, was mit den Untersuchungsergebnissen der mikrobiologischen Untersuchungen (siehe Untersuchungsbericht 2002) korreliert.

Bei den BTEX-Aromaten konnte nur an den Brunnen 6a, 8a und VI ein Rückgang nachgewiesen werden, der aufgrund der deutlich geringeren Ausgangskonzentrationen auf einem entsprechend niedrigeren Niveau liegt.

4.2 Oxidationsmittel, mögliche Produkte mikrobieller Umsetzungen, Tracer und Übersichtsparemeter

Als Versuchsfeld für die Charakterisierung des biologischen Schadstoffabbaus im Grundwasser wurden die Pegel/Brunnen B 102 (Anstrom), SB1 (Schadensquelle), GWM 8a (östlicher Abstrom), SB 4 (östlicher Abstrom), B VI (nordöstlicher Abstrom) und der B 5 (nördlicher Abstrom) ausgewählt, weil in diesen Pegeln/Brunnen – aufgrund des langjährigen Grundwassermonitorings – von weitgehend stabilen Milieubedingungen ausgegangen werden konnte.

Die Positionierung der GWMSt und die Grundwasserfließrichtung in diesem Bereich ist der Anlage 9.1 und 9.3 zu entnehmen.

Von entscheidender Bedeutung für den Einsatz von MNA oder ENA als alternative Sanierungsmaßnahme ist ein Verständnis der für den Schadstoffabbau verantwortlichen Redox-Prozesse (Elektronenakzeptorverhältnis) im Grundwasser. Die Art und der Umfang des natürlichen Schadstoffabbaus hängen neben den jeweiligen Bakterien besonders von der Menge und Art der Elektronenakzeptoren im Aquifer ab.

Da in natürlichen Aquiferen Bakterien immer in ausreichender Anzahl vorhanden sind (Christensen et al, 1994), werden, falls sie bioverfügbar sind, unter aeroben Bedingungen sehr viele organische Verbindungen relativ schnell mikrobiell umgesetzt (Mackenbrock et al, 1994).

Die organischen Schadstoffe im Grundwasser werden dabei als Energie- und Kohlenstoffquelle genutzt, wobei der Sauerstoff zu Wasser umgewandelt wird (Kreysa, 1997).

Wenn der Sauerstoff aufgezehrt ist, treten anaerobe Bedingungen auf und die entsprechend adaptierten Bakterien fangen an zunächst Nitrat, dann Eisen- und Manganoxide und Sulfat zu reduzieren. Nach dem alle anderen Elektronenakzeptoren aufgebraucht sind, findet die methanogene Umsetzung von

organischen Stoffen statt. Die Funktion des Elektronenakzeptor wird vom H₂O übernommen, wobei die organischen Schadstoffe unter günstigen Milieubedingungen zu CO₂ und CH₄ veratmet werden (Wiedemeier, 1995).

Deshalb wurden neben den relevanten Vor-Ort-Parametern und den Schadstoffen ab der Probenahmekampagne im Herbst 2002 zur ersten Charakterisierung möglicher Abbauprozesse im Grundwasser mikrobiell nutzbare Oxidationsmittel und mögliche Produkte mikrobieller Umsetzungen analytisch erfasst.

Die Mittelwerte ausgewählter Analyseergebnisse mit den entsprechenden Standardabweichungen als Maß für die Schwankungsbreite der einzelnen Parameter sind in der **Tabelle 4** für den quartären Porengrundwasserleiter zusammengefasst.

GMMSt/Parameter	B 102	SB 1	GWM 8a	SB 4	B VI	B 5
Redoxpotenzial (mV)	149 (11)	85 (11,21)	139 (66)	152 (1)	76 (8)	97 (24)
Sauerstoff (mg/l)	8,03 (1,10)	0,70 (0,59)	0,70 (0)	3,33 (0,12)	0,50 (0,14)	0,53 (0,19)
Sulfat (mg/l)	178 (34)	22 (14)	42 (34)	57,5 (2)	4 (7)	0 (0)
Nitrat (mg/l)	0	0	0	0	0	0
Fe gesamt (mg/l)	25 (5)	36 (5)	10 (2)	0,98 (0,66)	26 (5)	23 (3)
Mn gesamt (mg/l)	3 (0,64)	11 (12)	0,15 (0,16)	0,19 (0,01)	0,6 (0,06)	1,4 (0,23)
BTEX (mg/l)	0	77,5 (77)	0,335 (0,27)	0,167 (0,45)	0,013 (0,02)	0,002 (0)
KW (mg/l)	0,03 (0,05)	1,5 (0,77)	0,08 (0,13)	0,08 (0,18)	0,04 (0,002)	0,06 (0,11)

(Mittelwerte aus 3 bis 4 Beprobungskampagnen, Klammerwerte = Standardabweichungen)

Tabelle 14: Chemisch/analytische Charakterisierung ausgewählter Grundwasserproben
(Quartär) im Zeitraum Oktober 2002 bis Juni 2004

Die Sauerstoffgehalte durchweg < 1,0 mg/l und die Redoxpotenziale bis max. 85 mV in dem hochkontaminierten Brunnen SB 1 zeigen, dass im quartären Grundwasserleiter von überwiegend anaerob geprägten Verhältnissen auszugehen ist.

Die mikrobiellen Aktivitäten in den Schadstoffzentren und Fahnenrändern werden durch die Sauerstoffzulieferung des Aquifers begrenzt, d. h. die Sauerstoffnachlieferung in der Fahne verläuft vermutlich wesentlich langsamer als der Schadstoffabbau, da das Wasser als Gassperre wirkt.

Die Übersichtsparameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und das als Tracer fungierende Chlorid geben keinen Hinweis auf die mikrobiellen Aktivitäten,

sondern werden überlagert durch die Vorbelastungen im Anstrom und den Einfluss der ehemaligen Hypochlorid-Anlage auf dem ehemaligen KRG-Gelände.

Mit Gehalten zwischen 170 mg/l und 216 mg/l stellt Sulfat aus der Bauschutt- und Bergematerialverwitterung das mit Abstand bedeutendste, potenziell mikrobiell nutzbare Oxidationsmittel dar, während ein denitrifizierender Schadstoffabbau aufgrund fehlender Einträge keine Bedeutung hat. Die Nutzung von Mn (IV)- bzw. Eisen(III)-Produktphasen als mikrobieller Elektronenakzeptor scheint von untergeordneter Bedeutung zu sein. Auffällig ist der Anstieg der Eisenkonzentrationen im Quellbereich (36 mg/l) gegenüber den Ausgangskonzentrationen im Anstrom (25 mg/l).

Die typischen Produkte einer mikrobiellen Umsetzung wie Sulfid waren in allen standortbezogenen Untersuchungen nicht nachweisbar oder wurden wie im Falle von Fe^{2+} , Mn^{2+} und CH_4 nicht bestimmt.

Die Sulfatzehrung kann in Kombination mit der Stöchiometrie des Benzolabbaus unter sulfatreduzierenden Bedingungen



zu einer ersten überschlägigen und indirekten Abschätzung der abgebauten Schadstoffmengen herangezogen werden.

Geht man von einer mittleren Sulfatkonzentration im Anstrombereich von 178,3 mg/l und einer Sulfatreduktion auf ein Maximum von 22 mg/l (SB 1) aus, so werden nach der o. g. Gleichung entsprechend einer Sulfatdifferenz von 156,3 mg/l ca. 33,8 mg/l Benzol abgebaut.

In vergleichbarer Größenordnung liegen die Abbauraten von Kohlenwasserstoffen (Diesel, Heizöl). Gemäß der Formel



und einer mittleren Sulfatkonzentration im Anstrom von 178,3 mg/l mit einer Sulfatreduktion auf 22 mg/l (SB 1), werden aufgrund einer Sulfatdifferenz von 156,3 mg/l ca. 30,33 mg/l Kohlenwasserstoffe abgebaut.

Diese überschlägige Berechnung geht von einer vollständigen Mineralisierung und einer ausschließlichen Nutzung des Sulfats für den Schadstoffabbau aus.

Grundsätzlich muss man aber davon ausgehen, dass nicht das ganze Sulfat für den Schadstoffabbau genutzt wird, weil die sulfatreduzierenden Schadstoffabbauer im Grundwasser mit anderen Sulfatabbauern konkurrieren, die andere Bestandteile des DOC abbauen, d. h. dass das Sulfat auch für unspezifische Abbauprozesse aufgebraucht wird. Daher ist in der Regel von weit unterstöchiometrischen Umsetzungen zwischen den Primärsubstanzen – in diesem Fall Sulfat – und den Schadstoffen auszugehen.

Auf der Grundlage der gemessenen Redox-Reaktionen liegt die biologische Kapazität im Quellbereich (SB 1) bei 36,05 mg/l (siehe **Tabelle 4**).

Multipliziert man diesen Wert mit dem berechneten Grundwasserquerschnittsstrom der Schadstoffquellen (5,39 m³/d), erhält man das maximale natürliche Schadstoffabbaupotential von dem Untersuchungsareal.

$$\text{Abbau: } 36,05 \text{ mg/l} \times 5390 \text{ l/d} = 194.040 \text{ mg/d} = 194,04 \text{ g/d} = 70,92 \text{ kg/a}$$

Die aktuellen Abbauleistungen, die unter Laborbedingungen im Säulenversuch an standorteigenen Böden mit Mikroorganismenbesiedlung und standorteigenen Grundwasserproben durchgeführt worden sind, ergeben deutlich geringere Abbaukapazitäten:

BTEX-Aromaten :	272,60 mg/d
Kohlenwasserstoffe:	58,00 mg/d
PAK-Aromaten:	9,28 mg/d

Daraus ergibt sich eine Summe von 0,123 kg/a an organischem Schadstoffabbau.

Da in der Praxis nicht alle Abbauprozesse optimal ablaufen können (z. B. wegen unterschiedlicher Anforderungen an den pH-Wert und ans Redoxpotential), stellt der Abbau von 36 mg/l organischer Schadstoffe das theoretische Maximum dar, limitiert durch das gegenwärtige Nährstoffangebot.

Die im Überwachungszeitraum gemessene höchste BTEX-Konzentration von 192,8 mg/l überschreitet die maximal natürliche am Standort vorhandene Abbaukapazität, so dass ein vollständiger Abbau im Schadenszentrum (SB1/B 9a) mittelfristig nicht zu erwarten ist.

Der Datenbestand erklärt, warum sich die kartierte, über den bekannten Eintragsbereich hinausgehende Schadstofffahne – trotz geringer Grundwasserfließgeschwindigkeiten von ca. 51 m/a – ausgebreitet hat.

Die gelösten Schadstoffe können soweit mit dem Grundwasserstrom transportiert werden, bis der biologische Abbau sowie Sorptionsprozesse die Schadstoffe im Boden und Grundwasser abgebaut oder an der Aquifermatrix sorbiert haben.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

Zusammenfassend kann somit anhand der erhobenen hydrochemischen Daten für den Grundwasserleiter des Quartärs ein dominierender mikrobieller Stoffumsatz unter sulfatreduzierenden anaeroben Bedingungen als wahrscheinlich angesehen werden.

Auch auf dem Gaswerkstandort Düsseldorf Flingern stellte Sulfat das quantitativ bedeutendste Oxidationsmittel dar (Schmitt et al. 1996). Bezogen auf Benzol wurde berechnet, dass die Sulfatreduktion mit 82,5 %, die Eisenreduktion mit 11,6 %, die Nitratreduktion mit 4,6 % und die Sauerstoffreduktion mit 1 % am Abbau von BTEX-Aromaten beteiligt war (Wisotzky et al 1997).

Die hier nur summarisch beschriebenen Prozesse eines Abbaus von organischen Schadstoffen mittels Sulfat und anderer Elektronenakzeptoren laufen nicht nur in einer zeitlichen Abfolge ab, sondern können auch räumlich nebeneinander in kontaminierten Grundwässern beobachtet werden (Daniel et al, 1997).

Die ermittelte Abnahme der Sulfatkonzentrationen als potentiellen Elektronenakzeptor - vom Anstrom über den Quellbereich bis zum Abstrom des

Untersuchungsgebietes - stellt einen weiteren Beleg für einen etablierten Natural Attenuation Prozess dar (LUA Baden-Württemberg 1997).

Bereits 1986 wurde von Wilson et al. der vollständige Abbau von BTEX-Aromaten unter methanogenen Bedingungen beschrieben. Die Untersuchungen wurden von Alvarez und Vogel 1991 sowie Nielsen und Christensen 1994 bestätigt, die ebenfalls nachweisen, dass BTEX-Aromaten anaerob abgebaut werden können. 1996/1998 konnten Lovley et al. belegen, dass ein anaerober Abbau der Schadstoffe KW und BTEX über eine Nitratreduzierung und Methanogenese möglich ist.

Anschließend folgten die Veröffentlichungen von Phelps (1998), Burland und Edwards (1999), sowie Rooney-Varga et al (1999), die einen Abbau von Schadstoffen wie KW und BTEX unter eisen- und sulfatreduzierenden Bedingungen im Grundwasser beschreiben.

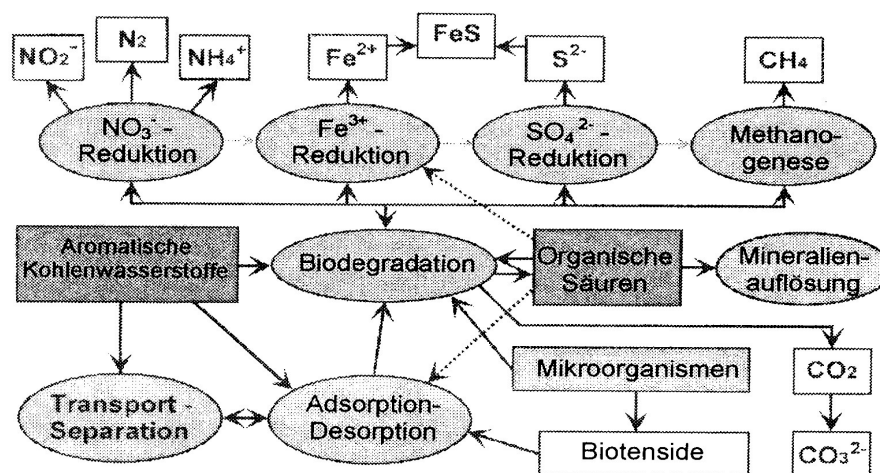


Abb. 14: Zusammenfassende Darstellung der wichtigsten Prozesse beim anaeroben Abbau monoaromatischer Kohlenwasserstoffe und mögliche Einflussnahme der Metaboliten auf diese Prozesse (verändert nach Püttmann et al. 2000).

Nicht zwingend ableitbar ist jedoch, dass die aufgezeigten mikrobiellen Aktivitäten überwiegend oder gar ausschließlich für einen Abbau der analytisch erfassten Kontaminanten genutzt werden.

Eine Auffälligkeit stellt der Anstieg der Eisengehalte im Quellbereich (36 mg/l) gegenüber den Einträgen aus dem Anstrom (25 mg/l) dar. Eine mögliche

Erklärung könnte darin bestehen, dass im Zuge der bakteriellen Sulfatreduktion Metaboliten gebildet werden, die über geeignete Liganden zur Komplexierung von zuvor unlöslichen Fe(III)-Verbindungen verfügen.

Andererseits zeigt der Anstieg der Eisenkonzentrationen im Bereich der Schadstoffquellen und die Abnahme der Elektronenakzeptoren – in diesem Fall Sulfat – ein anoxisches Grundwassermilieu an, dass verbunden ist mit dem Abbau von organischen Schadstoffen durch Redoxprozesse (Schmitt et al 2000).

An diesem Beispiel kann aufgezeigt werden, dass eine Metabolitenbildung im Zuge der Sulfatreduktion einen insgesamt positiven Einfluss auf den biologischen Abbau von organischen Schadstoffen (KW und BTEX) haben kann

Insofern scheint auch die These von Püttmann et al. (2000) gerechtfertigt, dass die Metaboliten aus dem biologischen Abbau der Kohlenwasserstoffe ein Bindeglied zwischen den sulfat- und eisenreduzierenden Bedingungen darstellen, weil bei einem Fehlen derartiger Beziehungen es zu einer Akkumulierung von H_2S und damit zu einer Inhibierung der Sulfatreduktion kommen würde. Bei einer parallel ablaufenden Sulfat- und Eisenreduktion besteht aber die Möglichkeit eines Entzuges von H_2S durch die Fällung von Eisenmonosulfiden im Aquifer.

Unter Zugrundelegung maximaler Abbaubedingungen aber mit dem derzeitigen Nährstoffangebot ist auf der Grundlage rechnerischer Bilanzierungen ein vollständiger Schadstoffabbau unter sulfatreduzierenden Bedingungen in ca. 37 Jahren zu erwarten.

5. Mikrobiologische Untersuchungen

5.1 Biologischer Abbau

Neben der hydrogeologischen Situation und den geochemischen Prozessen bestimmen vor allen die Mikroorganismen (Xenobiotika) im Aquifer den Abbau von Schadstoffen im Boden und Grundwasser.

Das Grundkonzept des biologischen Abbaus von Schadstoffen ist sehr einfach: demnach decken die Mikroorganismen ihren Energiebedarf durch Oxidations-/Reduktionsvorgänge, oder chemisch exakter ausgedrückt, durch Elektronentransferprozesse.

Beim oxidativen Abbau organischer Schadstoffe werden diese zu Elektronendonatoren. Dabei werden die Elektronenakzeptoren räumlich bzw. zeitlich aufeinander folgend veratmet und zwar zunächst Sauerstoff, dann Nitrat zu Stickstoff oder weiter zu Ammonium, dreiwertiges Mangan zu zweiwertiges Mangan, dreiwertiges Eisen zu zweiwertiges Eisen, Sulfat zu Sulfid, und zum Schluss wird Methan gebildet.

Im Grundwasser führt dies zu einer Zonierung des Untergrundes, die sich als aerobe Zone, Denitrifikationszone, Eisen(III)Reduktionszone, Sulfatreduktionszone und Methanogenese beschreiben lässt (Lovley, 1994).

Grundvoraussetzung für die Bildung solcher Zonen im Grundwasser ist die Anwesenheit von schadstoffabbauenden Mikroorganismen, die die Auslöser von Redoxprozessen sind.

Deshalb wurde anhand der nachfolgenden labortechnischen Untersuchungen geprüft:

- 1) Ob am Standort (Grundwasser) Mikroorganismen vorhanden sind, die die vorhandenen Mineralölkohlenwasserstoffe (monoaromatische Kohlenwasserstoffe und Mineralölprodukte) abbauen können?
- 2) Ob die vorhandenen Mikroorganismen biologisch aktiv sind?
- 3) Welche Schadstoffe bevorzugt mikrobiell abgebaut werden?

Die Auswahl der Untersuchungsmethoden beruht auf den Erfahrungen, die in den 80er und 90er Jahren in den Untersuchungslaboren durchgeführt wurden, die sich mit den mikrobiellen Abbaupotential von Schadstoffen befassten (siehe Dott er al, 1995).

Ein entscheidendes Problem, dass bis heute nicht ausgeräumt ist, ist die Übertragbarkeit der gewonnenen Laborergebnisse auf das Untersuchungsgebiet, denn durch die Heterogenität des Bodens ist es kaum möglich, repräsentative Proben zu erhalten (Dott und Zettler, 1997).

Bei den nachfolgenden Untersuchungsmethoden handelt es sich um anerkannte labortechnische Verfahren (Dechema-Konzept), die das Ziel verfolgen, dass mikrobielle Abbaupotential unter verschiedenen Redoxbedingungen mittels einfacher und preisgünstiger Labormethoden mit realen Boden- und Grundwasserproben zu bestimmen, um aufwendige Feldversuche auf ein Minimum zu reduzieren.

Der Fragestellung, ob im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Mikroorganismen vorhanden sind, die Kohlenwasserstoffe und BTEX-Aromaten abbauen können, wurde mit einem kulturtechnischen Versuch (Keimzahluntersuchung, siehe Kap. 5.2) nachgegangen, der das spezifische Abbaupotential bei unterschiedlichen Redoxbedingungen untersucht.

Inwieweit die standorteigenen Mikroorganismen auch biologisch aktiv sind, wurde über die Ermittlung der aeroben Atmung, der Denitrifikationsrate und der Sulfatreduktionsrate bestimmt.

Die in den letzten Jahren durchgeführten Mikrokosmen-Laborstudien haben zum Verständnis des Abbauverhaltens von organischen Verbindungen unter verschiedenen Milieubedingungen beigetragen (Albrechtsen et al, 1997). Von den Zulassungsbehörden werden deshalb - neben der Erhebung von hydrogeologischen und geochemischen Daten – auch Säulenversuche zur Beweisführung der Effizienz von NA-Prozessen gefordert (siehe US-EPA, 1999).

An den meisten Standorten ist die Unterscheidung der wirksamen NA-Prozesse auf der Grundlage einer Standortcharakterisierung sehr schwer möglich. Um die biologischen Prozesse besser zu verstehen sind Mikrokosmenuntersuchungen daher häufig unabdingbar (J. Hollender, 2000).

Deshalb wurden über einen Säulen-Mikrokosmos 28 Tage lang die stoffspezifischen Abbauraten an standorteigenen Böden und dem Grundwasser bei einem

unterschiedlichen Elektronenakzeptorangebot quantifiziert und die Stoffwechselhemmstoffe bestimmt (siehe Kap. 5.3 und 5.4).

Damit sollte u.a. der Frage nachgegangen werden, welche Schadstoffe bevorzugt abgebaut werden.

Da extrem hohe Schadstoffgehalte im Grundwasser zu Einschränkungen der biologischen Stoffwechselaktivität führen können wurden mikrobiologische Substratinduktionstests in Suspensionsreaktoren durchgeführt, um die mikrobiellen Toxizitätsschwellen für Benzol zu bestimmen.

Weil sich die Mineralölkohlenwasserstoffe häufig durch eine begrenzte biologische Verfügbarkeit für die abbauaktiven Mikroorganismen auszeichnen, wurde über einen Substratinduktionstest im Bodenreaktor geprüft, welche Löslichkeitsvermittler eine positive Reaktion zur Stimulierung des Abbauverhaltens haben.

Für die mikrobiologischen Untersuchungen wurden insgesamt vier repräsentative Brunnen untersucht.

Hierbei handelte es sich um den Brunnen B 102 im westlichen Anstrom, dem Brunnen SB I im Hauptschadensbereich (Quelle), dem Brunnen B VI an der nördlichen Schadstofffahngrenze und dem Brunnen B5 im nördlichen Abstrom.

Die fachgerechte Beprobung des Bodens und Grundwassers sowie die mikrobiologischen Laboruntersuchungen/Auswertungen erfolgten durch die Abteilung Biotechnologie der Groth GmbH (Groth, 2002/2004).

5.2 Nachweise spezifischer Keimzahlen im Grundwasser

Für den biologischen Abbau von Schadstoffen im Grundwasser stellt das Vorhandensein von Mikroorganismen mit enzymatischen Fähigkeiten eine Grundvoraussetzung dar.

Identifizierungsuntersuchungen, die zeigen welche Bakterien in der Lage sind KW und BTEX abzubauen, zeigen in der Hauptsache Vertreter der Gattung Pseudomonas, Alcaligenes und Acinetobacter sowie Desulfovibrio und Desulfotomaculum (Kämper,

1988). Diese Bakterien sind bekannt für ihr großes stoffwechselphysiologisches Potential, und man spricht ihnen eine bedeutende Rolle beim biologischen Mineralisierungsprozess zu.

Zum Nachweis der spezifischen Keimzahlen im Grundwasser wurde eine fachgerechte Beprobung des Grundwassers durch einen Laboranten durchgeführt, der die Grundwasserproben aus dem Anstrom (B 102), dem Schadenszentrum (SB I), dem Schadstofffahnenrand (B VI) und dem Abstrom (B 5) entnahm und in einer Nährsalzlösung bis zur Stufe 10^{-10} verdünnte.

Jeweils drei Aliquote aus jeder Verdünnungsreihe wurden als drei parallele Proben auf Mikrotiterplatten überführt und aerob bzw. anaerob (Stickstoffatmosphäre) bei 20° C im Dunklen bebrütet. Die relativ niedrigen Ausgangstemperaturen wurden gewählt, um die Umgebungsbedingungen dem Grundwasserleiter weitestgehend anzupassen.

Als Kohlenstoffquelle erfolgte eine Zufuhr von Benzol bzw. Toluol über die Gasphase, während Dieselöl direkt zur Verdünnungsreihe zugegeben wurde.

Der Nachweis einer mikrobiellen Wachstumsreaktion erfolgte nach drei Wochen durch eine enzymatische Färbereaktion an jeder Verdünnungsstufe.

Die Quantifizierung der Keimzahlen erfolgte nach der statistischen „Most-Probable Number Methode“ (MPN) auf deren Grundlage eine Auszählung der Verdünnungsreihen erfolgt, so dass die Keimzahlen als MPN/ml Grundwasser angegeben werden können.

In drei der vier untersuchten Brunnen aus dem Anstrom, dem Quellbereich und dem Abstrom wurden dieselöl- und benzinverwertende Mikroorganismen nachgewiesen, die mit Keimzahlen von 660 – 16.845 Keimen/ ml Grundwasser (Mittelwerte) ein niedriges bis mittleres Besiedlungsniveau aufzeigen (Bestimmungsgrenze 12 KBE/ml⁻¹).

Die Keimzahlen im Grundwasser können in sehr unterschiedlichen Größenordnungen zwischen 10^1 bis 10^{10} Keimen/ml Grundwasser schwanken (Hollender et al, 2000), wobei das verwendete Nährmedium, in denen die Keime kultiviert werden, eine große Rolle spielt. Die am Standort vorkommenden Dieselöle und das Benzin zählen zu den

relativ leicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen, so dass sich hinsichtlich dieser Parameter keine Einschränkungen erwarten lassen.

Der direkte Vergleich der einzelnen Brunnen zeigt folgenden Untersuchungsbefund:

Keimart KW- und BTEX verwertende Mikroorganismen								
Brunnen	Lage	Wert KW	Wert Benzol	Wert Xylol	Summe KW/BTEX	Einheit	Inkubations- bedingungen	BG
B 102	Anstrom	16625	197,5	22,5	16.845,00	KBE ml ⁻¹	aerob	1,2*10 ⁻¹
SB 1	Quelle	11175	200	200	11.575,00	KBE ml ⁻¹	aerob	1,2*10 ⁻¹
B VI	Fahne	1200	0	0	1.200,00	KBE ml ⁻¹	aerob	1,2*10 ⁻¹
B 5	Abstrom	300	200	160	660,00	KBE ml ⁻¹	aerob	1,2*10 ⁻¹
Mittelwerte: n=2								

Tabelle 15: Keimzahluntersuchungen 2002 – 2004

In der gesättigten Bodenzone des Anstroms des Jahres 2002 wurden nur 250 KBE ml⁻¹ Mikroorganismenkeime nachgewiesen, die Kohlenwasserstoffe abbauen können, während im Jahr 2004 ein deutlicher Anstieg der KW-verwertenden Mikroorganismenkeime auf 33.000 KBE ml⁻¹ analysiert wurde.

Dieser drastische Anstieg kann auf einen Schadensfall im Anstrom des Untersuchungsgebietes oder auf eine Ausbreitung der Mikroorganismen im Fahnenrandbereich zurückgeführt werden, die über das Porensystem des Bodens auch entgegen der allgemeinen Grundwasserfließrichtung stattfinden kann.

Der für den Anstrom festgestellte Trend setzt sich in der gesättigten Zone des Quellbereichs des Schadenszentrums fort mit dem Unterschied, dass im Jahr 2002 die Anzahl der KW-verwertenden Mikroorganismen im Schadenszentrum höher lag (350 KBE ml⁻¹) als im Anstrom. Im Jahr 2004 findet eine explosionsartige Zunahme der Mikroorganismenbesiedlung statt (22.000 KBE ml⁻¹), was einher geht mit einer deutlichen Abnahme der Kohlenwasserstoffkonzentrationen im Grundwasser.

Der nördliche Fahnenrandbereich weist gegenüber dem Anstrom und dem Quellbereich eine deutlich geringere Besiedlungsdichte mit 100 – 2300 KBE ml⁻¹ auf. Normalerweise stellen die Fahnenrandbereiche den aktivsten Abbaubereich (Bioreaktor) dar, wenn die Nährstoffversorgung und die hydrogeologischen Gegebenheiten intakt sind. Der relevante Abfall der Mikroorganismenbesiedlung gegenüber dem Schadenszentrum deutet auf nachlassende Milieubedingungen hin.

Demgegenüber ist die geringe Mikroorganismenbesiedlungsdichte im Boden des Abstroms ($0 - 600 \text{ KBE ml}^{-1}$) zu erwarten, weil die Kohlenwasserstoffkonzentrationen im Grundwasser nur zu Beginn der Messungen eine Grenzwertüberschreitung aufwiesen.

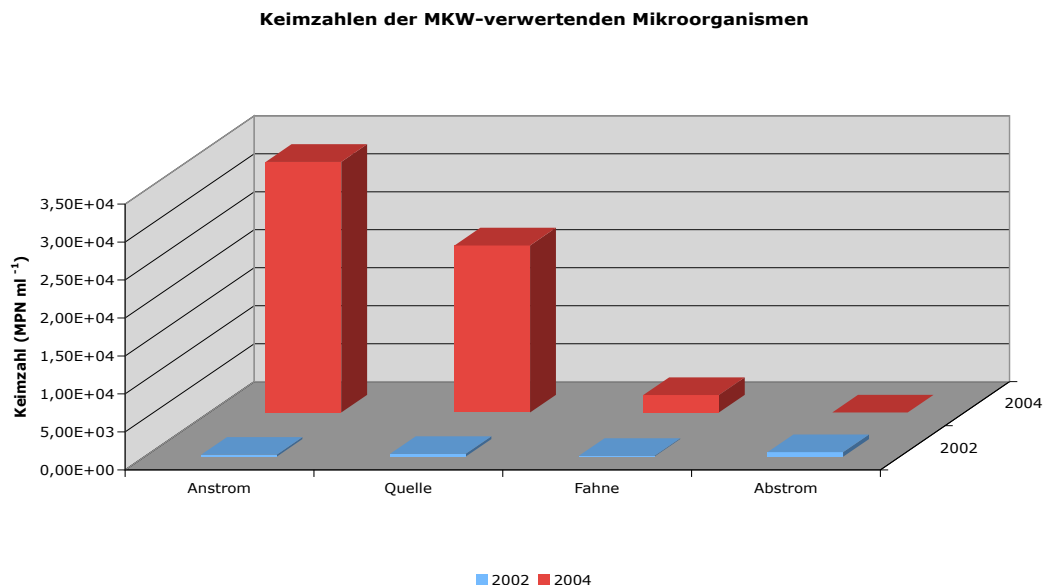


Diagramm 33: Keimzahlen der Kohlenwasserstoffverwertenden Mikroorganismen

Die Keimzahlen der BTEX-verwertenden Mikroorganismen liegen innerhalb der gesättigten Bodenzone auf einem deutlich geringeren Niveau als die der kohlenwasserstoffverwertenden Mikroorganismen.

Die höchste Besiedlungsdichte im Anstrom wurde im Jahr 2002 mit 350 KBE ml^{-1} benzolverwertenden Mikroorganismen nachgewiesen, indessen im Jahr 2004 nur noch 45 KBE ml^{-1} Mikroorganismenkeime vorhanden waren, also eine gegenläufige Entwicklung zu der Besiedlung hinsichtlich der KW-abbauenden Mikroorganismen.

Im Schadenszentrum (Quellbereich) und dem Abstrom hat sich während des Überwachungszeitraumes von 2002 – 2004 eine stabile Besiedlungsdichte auf niedrigem Niveau von 200 KBE ml^{-1} benzolverwertenden Keimen ausgebildet. Die fehlende Wachstumsrate deutet auf eine mangelnde bzw. stark eingeschränkte Versorgungslage mit Nährstoffen hin. Außerdem wirken reduzierende Grundwässer bakterizid und sind grundsätzlich keimarm.

Im Fahnenradbereich wurde weder im Jahr 2002 noch in der Untersuchung 2004 ein Potential an benzolverwertenden Mikroorganismen nachgewiesen, so dass in diesen Grundstücksbereichen andere Retardationsprozesse wirksam sein müssen.

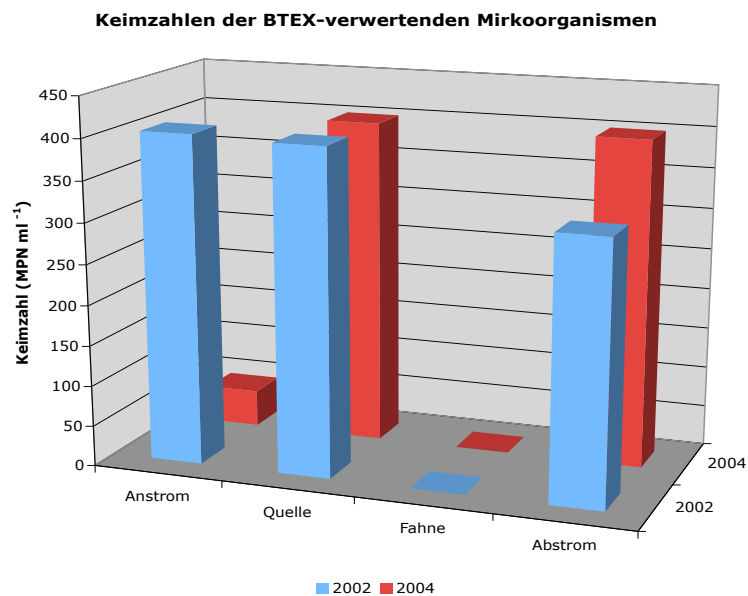


Diagramm 34: Keimzahlen der BTEX-verwertenden Mikroorganismen

Dies bedeutet, es findet während des Durchflusses durch das Untersuchungsgebiet eine Abnahme schadstoffverwertender Mikroorganismen von im Mittel $1,68 \times 10^4$ Keimen/ml auf $6,6 \times 10^2$ Keimen/ml im Grundwasser statt. Dieser Ursache der Wachstumshemmung bzw. Reduzierung ist nachzugehen, denn das Potential für einen erhöhten Abbau von organischen Schadstoffen ist vorhanden. Optimal wäre eine Besiedlungsdichte innerhalb der gesättigten Bodenzone von 10^6 Zellen/ml Grundwasser.

Es liegt der Verdacht nahe, dass durch den bereits stattgefundenen Abbau die ehemaligen Depots des Untersuchungsgebietes aufgebraucht sind und durch gezielte Maßnahmen wieder erneuert werden müssen.

Dominierend sind die kohlenwasserstoffverwertenden Mikroorganismenbestände, die eine zunehmende Tendenz innerhalb des Quellbereiches und des Fahnenrandes

aufzeigen, während die BTEX-abbauenden Bestände im Quell- sowie Abstrombereich stagnieren und im Fahnenrandbereich nicht nachweisbar sind.

Als Ursache für die insgesamt niedrigen Keimzahlen kommen folgende Faktoren in Frage:

- bisher nicht identifizierte Kontaminanten im Grundwasser und Boden, die hemmend oder toxisch auf die Mikroorganismen wirken
- eine schlechte Versorgung mit Nährstoffen und Elektronenakzeptoren, die schneller verbraucht als nachgeliefert werden
- ungünstige hydrologische Bedingungen aufgrund der langsamen Fließgeschwindigkeiten des Grundwassers
- ungünstige Bodenverhältnisse aufgrund der Bodenarten und Bodenschichtungen

Anhand der durchgeführten Begleituntersuchungen (siehe Kapitel 5) am standorteigenen Grundwasser konnte aufgezeigt werden, dass im Schadenszentrum und dem Fahnenrandbereich sauerstofffreie Bedingungen dominieren und wichtige Nährstoffe (z.B. Nitrat) als alternative Elektronenakzeptoren, fehlen.

Demgegenüber wurden relativ hohe Gehalte an gelösten (zweiwertigem) Eisen in Kombination mit sinkenden Sulfatgehalten im Verlauf der Kontaminationsfahne analysiert, was auf ein Vorliegen eisenreduzierender/sulfatreduzierender Milieubedingungen im Grundwasser hinweist, so dass vermutlich ein eher verlangsamter Schadstoffabbau stattfindet.

5.3 Untersuchungen zu den stoffwechsellimitierenden Faktoren (Respirationsversuche)

Die vorangegangenen Untersuchungen zeigen, dass ein Potential von Bakterienkeimen vorkommt, dass jedoch durch limitierende Faktoren gehemmt wird.

Als limitierende Faktoren treten an kontaminierten Standorten häufig geringe Sauerstoffkonzentrationen oder alternative Elektronenakzeptoren auf sowie eine geringe Verfügbarkeit von Nährstoffen und Kohlenstoffquellen.

Diese Hemmfaktoren können den biologischen Schadstoffabbau wesentlich negativ beeinflussen.

Deshalb wurde nach standortspezifischen biologischen Stoffwechselhemmfaktoren im kontaminierten Standortmaterial unter wassergesättigten Bedingungen gesucht.

Hierzu wurde eine ca. 1l umfassende Grundwasserprobe aus dem Schadenszentrum (SB 1) entnommen und in ein Belüftungsgefäß überführt. Das Grundwasser wurde über Schwenken mit Sauerstoff angereichert, weil das standorteigene Grundwasser derzeit unter einem mg/l Sauerstoff liegt. Bei diesem Vorgang wurde darauf geachtet, dass keine gasförmigen Schadstoffe ausgetragen wurden.

Danach wurde dem angereicherten Grundwasser jeweils ein Aliquot von ca. 50 ml entnommen, welches mit den verschiedensten Düngern (NO_x, P-K, SO₄ sowie einiger Nährstoffkombinationen) versetzt wurde.

Nach dieser Substratzugabe wurde - in einem geschlossenen Mikrokosmos - an jedem 50 ml Aliquot die mikrobielle Stoffwechselaktivität während eines Zeitraumes von 24 Stunden durch das Aufzeichnen des Sauerstoffverbrauchs gemessen. An den jeweiligen Nullproben (Probe ohne Substratzugabe) wurde die Basalatmung gemessen, wobei die Differenz zwischen den behandelten und unbehandelten Proben die mikrobielle Stoffwechselaktivität ergab.

Die Inkubation der einzelnen Ansätze erfolgte unter konstanten aeroben Bedingungen bei 20 °C in einem Brutschrank, so dass man davon ausgehen kann, dass der Stressfaktor „Sauerstoffmangel“ zur Beeinflussung der Untersuchungsbefunde entfällt.

Probe Brunnen SB 1, Schadstoffzentrum					
Parameter	Substrat	Wert	Aktivität	Einheit	BG
Basalatmung	Nullprobe	5,71		mg O ₂ /l/d	0,01
Substratinduktion	Glucose	6,42	0,71	mg O ₂ /l/d	0,01
Substratinduktion	NPK-Dünger	6,1	0,39	mg O ₂ /l/d	0,01
Substratinduktion	KNO ₃	5,96	0,25	mg O ₂ /l/d	0,01
Substratinduktion	Harnstoff	6,01	0,3	mg O ₂ /l/d	0,01
Substratinduktion	KCl	5,46	-0,25	mg O ₂ /l/d	0,01
Substratinduktion	MgSO ₄ (Bittersalz)	5,85	0,14	mg O ₂ /l/d	0,01
Substratinduktion	Na ₂ HPO ₄	5,37	-0,34	mg O ₂ /l/d	0,01
Substratinduktion	Diesel	6,11	0,4	mg O ₂ /l/d	0,01
Substratinduktion	Lipo-NP-Dünger	10,17	4,46	mg O ₂ /l/d	0,01

Tabelle 16: Nährstoffscreening

Diese Kurzzeitversuche ermöglichen es, über den Vergleich des Sauerstoffverbrauchs bei verschiedenen Versuchsbedingungen (mit und ohne Glucose, mit und ohne N-/P Supplementierung) eine Stickstoff- und Phosphatlimitierung der Biozönose und eine mögliche Hemmung der Aktivität durch toxische Stoffe zu ermitteln (Eisenträger et al, 2000).

Die Auswertung der Stoffwechseluntersuchung zeigt, dass die Basalatmung – gemessen als Sauerstoffaufnahme pro Tag - bei 5,7 mg/l x d liegt.

Nur ein Kombinationsdünger aus Stickstoff, Phosphat und Lipide führt zu einer deutlichen Steigerung der Stoffwechselaktivitäten um 4,46 mg O₂ //d, während die Zugabe von KCl und NaHPO₄ zu einer Hemmung der Stoffwechselrate beiträgt.

Weder die Zugabe anorganischer Nährsalze (N,P,K) noch die Zugabe organischer Kohlenstoffquellen (Glucose, Diesel) verbessert die mikrobiologische Aktivität, so dass man davon ausgehen kann, dass in dem standorteigenen Grundwasser genügend leicht verwertbare Kohlenstoffquellen vorkommen, die von den lokal gut angepassten autochthonen Mikroorganismen verwertet werden können.

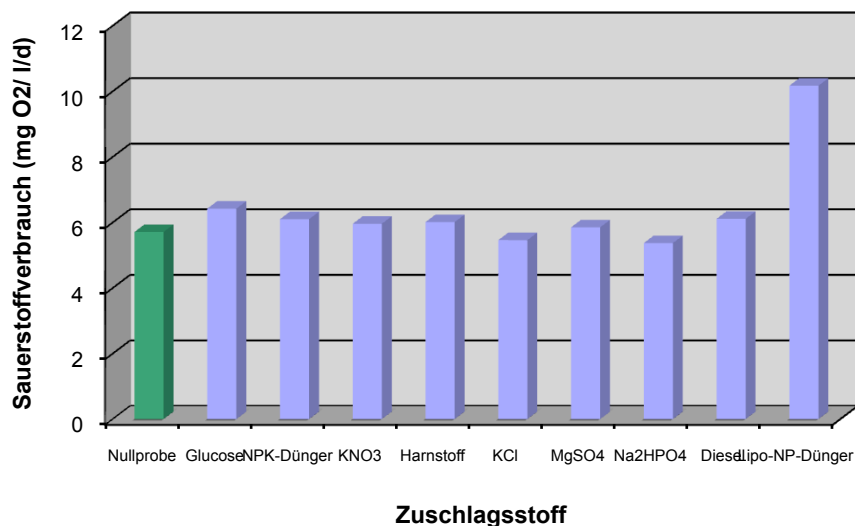


Diagramm 35: Sauerstoffverbrauch bei Zugabe unterschiedlicher Nährstoffe

Allerdings führt die schlechte Nährstoffversorgung der standorteigenen Mikroorganismen durch den Grundwasserzustrom mit Sulfat, Nitrat und Phosphat und durch die anstehenden Böden zu einem eingeschränkten Schadstoffabbau.

Die vorliegenden Untersuchungen zum Verbrauch der Elektronenakzeptoren (siehe Kap. 4) lassen vermuten, dass die standorteigenen Mikroorganismen über die Sulfatredzierung die organischen Schadstoffe verwerten. Dies bedeutet, dass bei einer weitgehenden Zehrung des Sulfats der Metabolismus zum Erliegen kommen kann. Deshalb wäre eine Stimulierung des Schadstoffabbaus durch Sulfat günstiger gewesen als die Zugabe von anderen anorganischen Nährsalzen und alternativen Kohlenstoffquellen.

5.4 Untersuchungen des mikrobiellen Abbaus von Kohlenwasserstoffen und BTEX-Aromaten im Säulenmikrokosmos

Biologische Abbauversuche im Labormaßstab bieten die Möglichkeit, mikrobielle Abbauraten und die Abbaustöchiometrie bei unterschiedlichem Elektronenakzeptorangebot zu untersuchen. Die gewonnenen Daten können dann zur Quantifizierung und Modellierung des biologischen Schadstoffabbaus am Standort genutzt werden, weil sie der Frage nachgehen, wie hoch die stoffspezifischen Abbauraten und die entsprechende Abbaukinetik für die Stoffgruppen KW bzw. BTEX bei unterschiedlichem Elektronenakzeptorangebot sind.

Die nachfolgende Untersuchung wurde an standorteigenem Probenmaterial aus dem Schadenszentrum durchgeführt, weil in diesen Bereichen die höchste biologische Abbauaktivität erwartet wurde. Es wurden sowohl Feststoffproben (1 kg) als auch Grundwasserproben (2 l) verwendet.

Die mikrobiologische sechswöchige Abbauuntersuchung erfolgte in einem Säulen-Mikrokosmos, der mit dem Feststoffmaterial aus dem Standort befüllt wurde und unter standortähnlichen Bedingungen (Flussrate, Temperatur) mit dem Grundwasser vom Standort durchspült und regelmäßig beprobt wurde.

Als Vorbereitung wurde ein Feststoff-Grundwassergemisch im Verhältnis 1:1 angesetzt, dass unter Stickstoffatmosphäre homogenisiert wurde. Anschließend wurden in die jeweiligen Ansätze Zuschlagsstoffe (Lipo-NP-Dünger) gegeben, vermischt und in die Säulen überführt. Danach wurde das standorteigene Grundwasser

des Brunnens SB 1 bis zum Überlaufen zugegeben, die Säule verschlossen und unter konstanten grundwassernahen Bedingungen (10°, Dunkelheit) inkubiert.

Zusätzlich zu dieser biologisch aktiven Bodensäule wurde ein vergifteter Ansatz parallel untersucht, um die nicht-biologischen Schadstoffeliminationsprozesse quantifizieren zu können. Lediglich dann, wenn in den biologisch aktiven Säulen geringere Gesamtgehalte für KW und BTEX nach dem Ende der Untersuchung gemessen wurden als in der abgetöteten Variante, wurde ein biologische Abbau postuliert.

Während der Abbauuntersuchung erfolgte an den vorgesehenen Messterminen (Tag 0, Tag 7, Tag 14, Tag 28) eine Quantifizierung im Feststoff, im Eluat sowie der mikrobiellen Stoffwechselaktivität durch Bestimmung des Sauerstoffgehalts mittels der Sauerstoffelektrode (WTW) und des Verbrauchs an Elektronenakzeptoren (Nitrat und Sulfat) - durch die Merck-Spektroquant-Analyse - zu den vorgesehenen Beprobungszeitpunkten.

Als ungünstige Voraussetzung erwies sich, dass das Feststoffausgangsmaterial aus dem Schadenszentrum keine bzw. nur geringe Kohlenwasserstoffgehalte und BTEX-Konzentrationen aufwies, so dass erwartungsgemäß zu Untersuchungsbeginn eine kleine Population an schadstoffverwertenden Mikroorganismen aktiv war, die über das Grundwasser eingetragen wurden und dementsprechend Abbauraten auf niedrigem Niveau erzielten.

Ansatz	KW-Abbauraten	BTEX-Abbauraten
Killed Control Probe	-	-
Aerober Ansatz	17,87	84,0
Aerober Ansatz + Dünger	19,53	87,5
Anaerober Ansatz	-	80,4

Tabelle 17: Abbauraten von Kohlenwasserstoffen und BTEX-Aromaten im Säulenmikrokosmos (μg Schadstoff/kg x d)

Mittels der „Killed Control Probe“ konnte belegt werden, dass bei einer Ausgangsbelastung von 13.200 μg BTEX/Säule – eingetragen nur über das

Grundwasser – ein nicht-biologischer Abbau von 1594 µg BTEX/Säule (ca. 12 %) über Ausgasungen und Auswaschungen stattfindet.

Unter aeroben Bedingungen werden 888 µg BTEX/Säule und unter anaeroben Bedingungen 919 µg BTEX/Säule eluiert, was einer biologischen Abbaurate für BTEX-Aromaten von 84,0 bzw. 80,4 µg BTEX/kg x d entspricht.

Durch die Zugabe von Nährstoffen (LipoNP) aber auch beim aeroben Abbau konnte keine wesentliche Steigerung der Abbauraten (max. 87,5 µg BTEX/kg x d) erzielt werden, was vermutlich damit zusammenhängen könnte, dass die standorteigenen Mikroorganismen sehr viel besser an die anaeroben Bedingungen in der gesättigten Bodenzone angepasst sind, auch unter Berücksichtigung der Erkenntnis, dass der Energiegewinn beim aeroben BTEX-Abbau wesentlich höher ist als unter anaeroben Milieubedingungen.

Demgegenüber wurde ein mikrobieller Kohlenwasserstoffabbau nur unter aeroben Bedingungen festgestellt. Die Abbaurate des mikrobiellen Kohlenwasserstoffabbaus lag deutlich unter denen des BTEX-Abbaus.

Dies könnte damit zusammenhängen, dass ein Großteil der ehemaligen Kohlenwasserstoffbelastungen bereits biologisch abgebaut wurde und dass die verbliebenen Kohlenwasserstoffbelastungen entweder über physikalisch-chemische Prozesse im Boden sorbiert werden oder aufgrund von Alterungsprozessen in schwer abbaubarer Form (verzweigte Alkane) vorliegen, so dass sie aufgrund einer Herabsetzung der Bioverfügbarkeit auch über die Stimulierung von Nährstoffen nicht weiter abgebaut werden können.

Die aerobe Abbaurate lag bei 17,87 µg KW/kg x d und konnte durch die Zugabe von Nährstoffen nur unwesentlich auf 19,53 µg KW/kg x d gesteigert werden, während der anaerobe Ansatz keine Abbauraten aufwies. Dies widerspricht vorliegenden Erkenntnissen, denn Kohlenwasserstoffe werden unter natürlichen Bedingungen aufgrund der geringen Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser vorwiegend durch anaerobe Prozesse gesteuert (Püttmann et al, 2000 DECHEMA).

Die Ursache für den fehlenden anaeroben KW-Abbau könnte also eher in der Abwesenheit von Nitrat und/oder Sulfat in den Grundwasserproben liegen, die als alternative Elektronenakzeptoren z. B. gegenüber Sauerstoff eine große Bedeutung für den anaeroben Schadstoffabbau haben (T. Track und J. Michels, 1999).

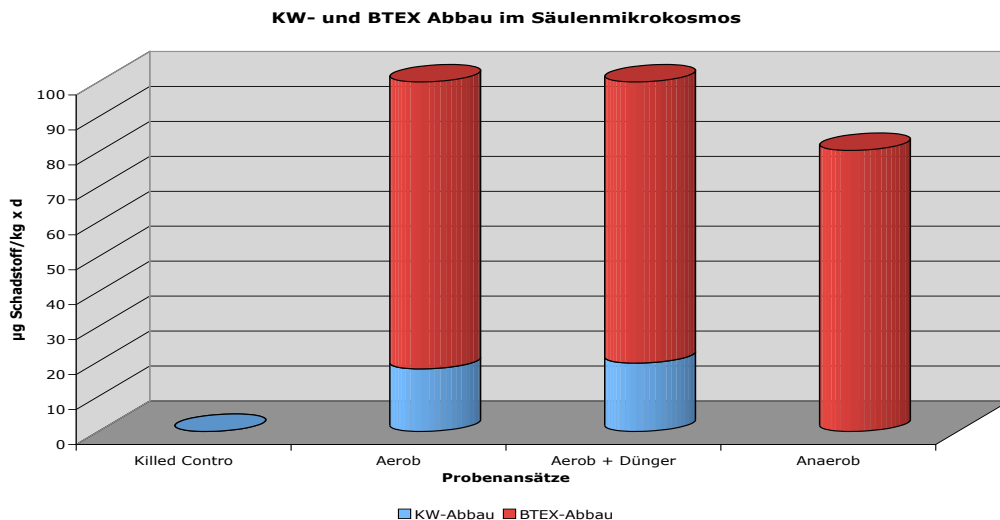


Diagramm 36: Kohlenwasserstoff- und BTEX-Abbau im Säulenmikrokosmos

Ackersberg hat in seinen Untersuchungen belegen können, dass sulfatreduzierende Bakterien unter anaeroben Bedingungen n-Alkane in Kettenlängen von C₁₂ bis C₂₀ zu Kohlendioxid abbauen können (Ackerberg et al, 1991).

Vor allem die BTEX-Aromaten können unter der Zugabe von Sulfat in einem anaeroben Milieu gut abgebaut werden, weil das Sulfat entgegen Sauerstoff nicht durch chemische Reaktionen verbraucht wird, die Löslichkeit von Sulfat im Wasser wesentlich höher ist als die Löslichkeit von Sauerstoff und somit einfacher dem Grundwasser zuzugeben, und weil Sulfat die doppelte oxidative Kapazität gegenüber der vergleichbaren Menge an Sauerstoff hat, so dass die Energieausbeute für die Mikroorganismen wesentlich höher ist (J. Weiner et al, 1998).

5.5 Untersuchung von Toxizitätsschwellen

Die Keimzahlen der schadstoffverwertenden Mikroorganismen liegen auf einem geringen bis mittleren Niveau, die Stoffwechseluntersuchungen zeigen gut angepasste autochthone Mikroorganismen, deren Abbauraten vergleichsweise gering sind.

Deshalb stellt sich die Frage, ob der Schadstoffcocktail im Schadenszentrum zu einer Reduktion der biologischen Stoffwechselaktivitäten führt, der als akute toxische Wirkung messbar ist.

Aus dem Schadenszentrum (Quellbereich SB 1), dem nördlichen Fahnenrand (B VI) und dem Abstrom (B 5) wurden zum Zweck der Untersuchung Grundwasserproben entnommen die – nach einem Ausstrippen der Kontaminanten- gezielt mit KW und Benzol in den Konzentrationsstufen 1 – 10.000 mg/l versetzt wurden.

Die Auswertung der Untersuchungen– gemessen als Sauerstoffverbrauch – zeigt, dass - mit Ausnahme einer Benzolkonzentration von 10.000 µg/l – die Zugabe von organischen Schadstoffen eine stimulierende Wirkung hat, was mit einem Anstieg der Atmungsaktivität von 0,7 auf 1,3 – 2,0 mg O₂/l x d einhergeht.

Lediglich bei einer Benzolkonzentration von 10.000 µg/l verringert sich die Stoffwechselaktivität von 1,9 auf 1,2 mg O₂/l x d.

An der Schadstofffahngrenze (B VI) konnte eine wesentlich höhere Basalatmungsaktivität (3,6 mg O₂/l x d) gegenüber den Messwerten des Schadenszentrums gemessen werden.

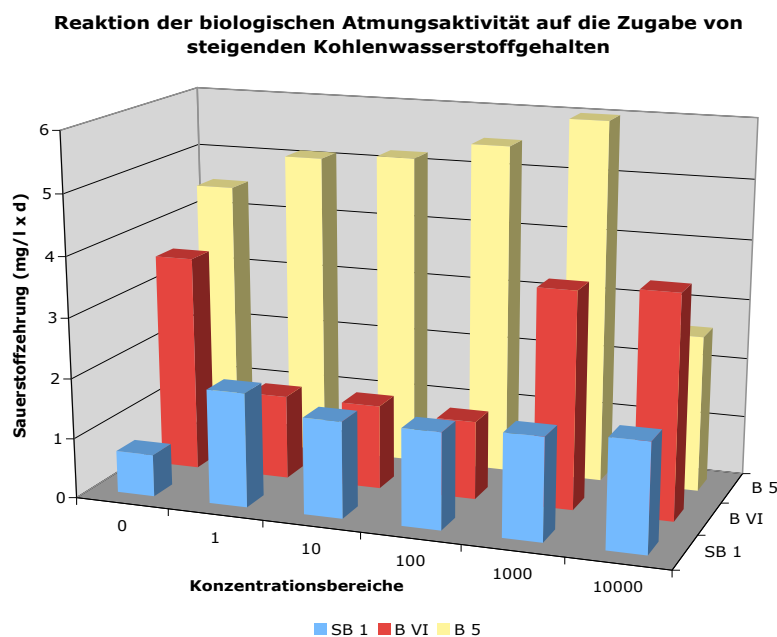


Diagramm 37: Biologischen Atmungsaktivität bei Zugabe steigender Kohlenwasserstoffgehalte.

Die Zugabe von Kohlenwasserstoffen in einem Konzentrationsbereich von 1 – 100 µg/l KW stellte sich als Hemmfaktor heraus, während die Zugabe von 1.000 – 10.000 µg/l KW keine Stimulation auslöste.

Anders als im Schadenszentrum führt am Fahnenrand die Zugabe von Benzol (1 – 10.000 µg/l) zu einer Steigerung der Stoffwechselaktivität von 3,6 auf 5,2/5,7 mg O₂/l x d.

Die höchsten Atmungsaktivitäten wurden im Abstrom des Untersuchungsgebietes mit 4,5 mg O₂/l x d gemessen.

Die Zugabe von Kohlenwasserstoffen bis zu einem Konzentrationsbereich von 1.000 µg/l KW löste einer Steigerung der Atmungsaktivitäten auf 6,0 mg O₂/l x d aus.

Erst ab einem Konzentrationsniveau von 10.000 µg/l KW tritt eine nachweisbare Hemmung der Stoffwechselaktivitäten (2,6 mg O₂/l x d) auf.

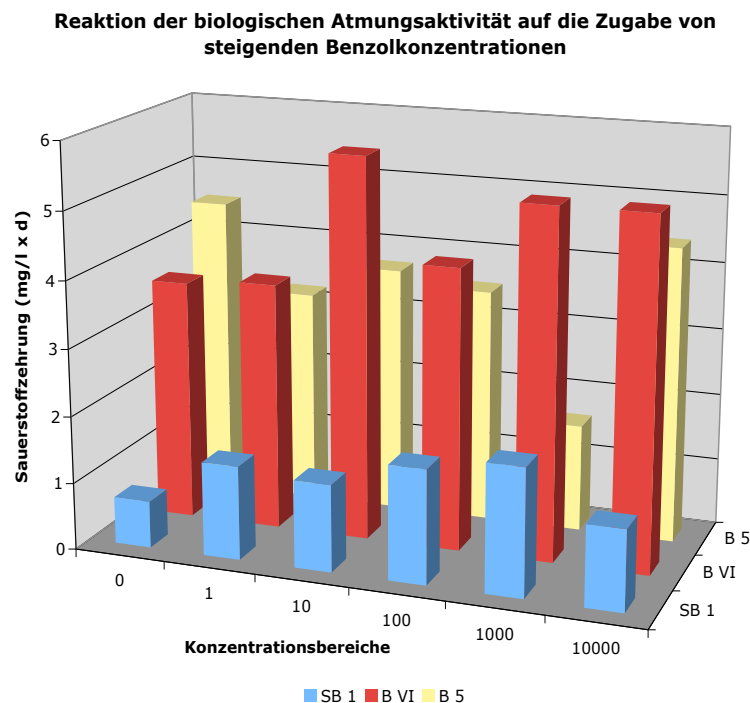


Diagramm 38: Biologischen Atmungsaktivität bei Zugabe steigender BTEX- Konzentrationen.

Bei dem Schadstoff Benzol reagieren die Mikroorganismen des Abstroms noch empfindlicher, denn bereits eine Zugabe von 1 µg/l senkt die Stoffwechselrate auf 3,2 mg O₂/l x d. Eine weitere Konzentrationssteigerung auf 1.000 µg/l Benzol führt zu einem Absinken der Atmungsaktivität auf 1,6 mg O₂/l x d.

Erst ein Konzentrationsniveau von 10.000 µg/l Benzol scheint keinen relevanten Einfluss auf die Stoffwechselaktivitäten zu haben.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass im Schadenszentrum gut angepasste Mikroorganismen vorkommen, die jedoch eine vergleichsweise niedrige Atmungsaktivität entwickeln.

Am Fahnenrand steigt die Stoffwechselaktivität deutlich an, wobei höhere Schadstoffkonzentrationen zu einer Hemmung der Atmungsaktivitäten führen. Lediglich höhere Kohlenwasserstoffgehalte ab 1.000 µg/l scheinen die Stoffwechselaktivitäten positiv zu beeinflussen.

Der Abstrom mit der höchsten Basalatmung weist nur eine schwache Anpassung der Mikroorganismen an höhere Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser auf. Dies muss damit zusammenhängen, dass in der Vergangenheit keine hohen Schadstofffrachten das Grundstück verlassen haben und somit keine Adaptation der lokalen Mikroflora notwendig war.

5.6 Ergebnisse und Diskussion

Die Art und der Umfang des natürlichen Schadstoffabbaus hängen von der Menge und Art der Elektronenakzeptoren und besonders von den autochthonen Mikroorganismen im Aquifer ab (Borden et al 1995).

Aus zahlreichen Schadensfällen ist bekannt, dass nach dem Eindringen von Schadstoffen sich im Schadensbereich des Aquifers sehr schnell anaerobe Verhältnisse entwickeln, da die Aktivität der aeroben Mikroorganismen den in Grundwasser gelösten Sauerstoff schnell verbraucht (Gödeke et al, 2003).

Der nach dem aeroben Abbau einsetzende anaerobe Abbau vollzieht sich meist langsamer als der aerobe Abbau und nur wenige Spezialisten (Desulfobacteriaceae)

sind in der Lage, unter diesen Verhältnissen BTEX-Aromaten abzubauen (Anderson et al., 2000).

Die Untersuchung des standorteigenen reduzierend wirkenden Grundwasserleiters hinsichtlich der Besiedlungsdichte von KW- und BTEX- abbauenden Mikroorganismen ergibt dementsprechend eine – von 2002 bis 2004 ansteigende – geringe bis mäßige Besiedlungsdichte.

Diese Befunde stimmen mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen überein, die nur eine Bakterienart in Reinkultur nachweisen konnten, die unter anaeroben Bedingungen Benzen abbauen konnten (Bekins et al 2001).

Bei den Kohlenwasserstoffverwertern nimmt die Anzahl der Keime vom Anstrom über den Quellbereich und Fahnenrand bis zum Abstrom ab, während bei den BTEX-Verwertern generell ein deutlich niedrigeres Besiedlungsniveau ermittelt wurde, deren Besiedlungsdichte im Anstrom und Quellbereich vergleichbar ist. Indessen kommt im Abstrom eine deutlich geringere Besiedlungsdichte vor, im Fahnenrandbereich fehlen BTEX- abbauende Keime.

Der ausreichend hohen Besiedlungsdichte an kohlenwasserstoffabbauenden Mikroorganismen steht eine vergleichsweise niedrige Kohlenwasserstoffabbaurate im künstlichen Mikrokosmos (Säulenversuch) gegenüber, wo nur unter aeroben Bedingungen ein Kohlenwasserstoffabbau postuliert wurde, nicht aber im anaeroben Milieu. Stattdessen werden gute Abbauleistungen im aeroben und anaeroben Milieu bei den BTEX-Aromaten festgestellt.

Konträr zu der Keimzahlverteilung stehen auch die Ergebnisse des Toxizitätstestes, denn über die Quelle bis zum Abstrom findet eine Zunahme der Basalatmung im Laborversuch statt, wobei die Mikroorganismen des Schadensbereiches (Quellbereich) gut an steigende Kohlenwasserstoff- und Benzolkonzentrationen angepasst sind, während im Fahnenrandbereich eine gute Benzolanpassung vorliegt und im Abstrom eine gute Kohlenwasserstoffanpassung erfolgt ist.

Die Überprüfung der limitierenden Faktoren zeigt, dass eine Zugabe von verschiedenen Nährstoffen nicht zu einer wesentlichen Steigerung der Abbauprodukte führt.

Der Grund, dass die Zugabe von Nährstoffen nicht zu einer Steigerung des Stoffwechsels anregt, ist in den ausreichenden Kohlenstoffquellen zu sehen, die in den Böden und dem Grundwasser des Standortes als leicht verfügbare Quellen vorkommen. Außerdem scheinen die autochthonen Mikroorganismen über die Sulfatreduktion die organischen Schadstoffe abzubauen, so dass in dem vorliegenden Fall nicht die richtigen anorganischen Nährstoffe zugeführt worden sind.

Andererseits kann dies auch bedeuten, dass die verbliebenen Schadstoffe nicht mobilisierbar sind und somit dem biologischen Abbau nur in begrenztem Maße zur Verfügung stehen (Zittwitz, 2006). Daraus leitet sich ein geringes biologisches Abbaupotential ab, so dass ein weiterer Abbau auch unter optimalen Bedingungen nur noch sehr langsam voranschreitet.

Einen der limitierenden Faktoren stellt sicherlich der Mangel an alternativen Elektronenakzeptoren dar, die zu der verringerten Abbauleistung für organische Schadstoffe führen können, so dass der biologische Abbau von Schadstoffen hinter den nicht-destruktiven Prozessen zurückbleiben kann.

Aus den mikrobiologischen Untersuchungsergebnissen leitet sich ein Untersuchungsbedarf hinsichtlich der Bildung von Metaboliten ab, die aufgrund toxischer Eigenschaften einen weiteren Abbau verlangsamen. Außerdem sollte die Zustandsform der Kohlenwasserstoffe (einschl. BTEX) ermittelt werden, um zu überprüfen, ob sie aufgrund der chemischen Eigenschaften für einen biologischen Abbau zur Verfügung stehen.

6. Transport- und Reaktionsmodell

Die Ausbreitung von Inhaltsstoffen im Grundwasser ist ein komplexer Vorgang, der durch eine Reihe verschiedener Parameter gesteuert wird. Die wesentlichen Parameter, die im Einzelfall das Migrationsverhalten bestimmen, wurden im Kapitel 4 näher beschrieben.

Mit dem nachfolgenden analytischen Transport- und Reaktionsmodell sollen die beim „Natural Attenuation“ ablaufenden Prozesse bzw. Einflussparameter nachgebildet werden (siehe Bioscreen-Modell, C.J. Newell et al, 1997).

Die am Standort erhobenen Daten gehen dabei in das Modell als Eingangsdaten ein. Ziel der Modellierung ist eine gesicherte Prognose in Bezug auf die NA-Kapazität am Standort und dem damit verbundenen zeitlichen Umfang von MNA.

Mit den standorteigenen Daten und den daraus entwickelten Szenarien können hauptsächlich folgende Fragen beantwortet werden:

- Welche maximale Ausdehnung wird die Fahne ohne anthropogenen Eingriff annehmen?
- Welche Schadstoffmengen liegen in der Fahne vor?
- Wie effizient ist der mikrobielle Abbau in der Fahne?
- Wie groß ist die Differenz zwischen den mikrobiologischen Laborergebnissen und den modellhaft ermittelten Abbauleistungen?

Da die Ergebnisse der Modellierung für die Gefahrenbeurteilung eine große Bedeutung haben, wurden die Eingabeparameter konservativ gewählt und entsprechen daher eher einer worst-case Betrachtung.

6.1 Grundlagen von MNA

Natürlich im Untergrund ablaufende Abbau- und Rückhalteprozesse können die Ausbreitung von Schadstoffen im Boden und Grundwasser verlangsamen und zu einem Stagnieren oder Schrumpfen der Schadstofffahne führen.

Diese Prozesse werden unter dem Begriff „Natural Attenuation (NA)“ –natürlicher Rückhalt und Abbau – zusammengefasst.

Die Langzeitüberwachung der NA-Prozesse stellt eine wesentliche Voraussetzung für die Akzeptanz von Natural Attenuation (NA) als Sanierungsstrategie dar und wird durch den Begriff „Monitored Natural Attenuation (MNA)“ geprägt.

Zur Quantifizierung, Prognose und Bewertung des MNA zwischen Oktober 2002 und Juni, November 2004 wird in den nachfolgenden Kapiteln auf das Modell der US-EPA, dem Bioscreen-Programm zurückgegriffen, mit dem die wesentlichen im Grundwasser ablaufenden hydraulischen und hydrogeochemischen und biochemischen Prozesse dargestellt werden.

6.2 Das Bioscreen-Konzept

Bei dem Bioscreen-Modell handelt es sich um ein analytisches Transportmodell zur Simulation von „NA-Prozessen“ im Spreadsheet-Format, das der Abschätzung der Schadstoffsituation im Untergrund dient.

Dieses als Screening-Werkzeug einzusetzende Modell bemisst den Schadstoffabbau unter Berücksichtigung der Biodegradation, Advektion, Sorption, Dispersion und Retardation (Wilson, 1996).

Allerdings berücksichtigt es nicht die Bildung von Metaboliten, die abweichende biogeochemische Eigenschaften aufweisen (Held, 2000).

Es basiert auf der DOMENICOS Lösung einer Advektions-Dispersionsgleichung und erlaubt die Beachtung der Grundwasserströmung, einer vertikal ebenen Schadstoffquelle, linear isothermer Sorption und die dreidimensionale Dispersion (Odensaß, 2001). Die Retardation wird in dem Modell als Gleichgewichtsprozess beschrieben, wobei von einem kontinuierlichen Schadstoffaustrag aus homogenen, symmetrischen Quellen ausgegangen wird.

Der biologische Abbau kann für aerobe und anaerobe Milieubedingungen simuliert werden.

Die Berechnung der Biotransformation wird durch die Abbauraten 1. Ordnung beschrieben, dabei wird angenommen, dass zu jedem Zeitpunkt und am jedem Ort ausreichende Elektronenakzeptoren für den Abbau zur Verfügung stehen (Grandel et al, 2003). Des Weiteren besteht über die Modellberechnung die Möglichkeit eine Elektronenakzeptor - limitierte „Reaktion“ berechnen zu lassen, die das mit der Zeit abnehmende Angebot von Elektronenakzeptoren berücksichtigt.

Das Bioscreen-Modell beschränkt sich also auf den Abbau von Kohlenwasserstoffen und BTEX-Aromaten und gibt hierfür die Abbauege sowie die genutzten Elektronenakzeptoren vor.

Nachteilig ist, dass veränderliche Bakterienpopulationen oder Inhibitoren z.B. durch fehlende Nährstoffe oder toxische Substanzen, nicht erfasst werden.

Neben der Ermittlung der Ausdünnungsrate dient das Modell vor allem dazu, Prognosen zum Ausbreitungsverhalten der Fahne zu treffen. Dabei kommt es in den USA als Screening-Werkzeug zum Testen der grundsätzlichen Anwendbarkeit von „NA“ am Standort zum Einsatz. Darüber hinaus ist es zum sanierungsbegleitenden Beleg von Rückhalte- und Abbauprozessen vorwiegend im Bereich von Standorten wie Tanklagern gedacht.

6.3 Eingangsdaten für das Transport- und Reaktionsmodell

Die Berechnungen mittels des Transport- und Reaktionsmodell erfolgten für die BTEX-Aromaten, weil es sich nach dem derzeitigen Kenntnisstand um die verbliebenen Hauptkontaminanten handelt.

Der Parameterbedarf kann in drei übergeordnete Bereiche gegliedert werden:

- Standortspezifisch
- Schadensfallspezifisch
- Aquiferspezifisch

wobei ein Teil der Kennwerte nicht nur einem Bereich zugeordnet werden kann (z.B. k-Wert).

NATÜRLICHE ABBAU- UND RÜCKHALTEPOTENTIALE IM QUARTÄREN GRUNDWASSER
DER WESTUFERSTRASSE IM STADTHAFENGEBIET ESSEN

1. Hydrogeologische Daten		
Fließrate Grundwasser	51 m/a	aus Sanierungsplan 2001
kf-Wert	$1,6 \times 10^{-5}$ m/sec.	aus Sanierungsplan 2001
Hydraulischer Gradient	1 %	aus Sanierungsplan 2001
Porosität	25 %	aus Sanierungsplan 2001
2. Dispersion		
Fahnenlänge	ca. 75 m	Messungen 1989 - 2004
3. Adsorption		
Lagerungsdichte	1,7 t/ m ³	Bodenkundliche Kartieranleitung
Koc-Wert	127 l/kg	Referenzbücher (siehe Kapitel 8)
Foc- Wert	0,01	Referenzbücher (siehe Kapitel 8)
4. Biodegradation		
Halbwertszeit des Abbaus	0,48 a	Referenzbücher (siehe Kapitel 8)
Sauerstoff	7,3 mg/l	Differenz aus Anstrom und Quelle Messwerte aus 2002 - 2004
Nitrat	0 mg/l	dito
Eisen	10,47 mg/l	dito
Sulfat	156,3 mg/l	dito
Methan	0	dito
5. Standortangaben		
Länge des Untersuchungsgebietes	180 m	Stand November 2004
Breite des Untersuchungsgebietes	130 m	Stand November 2004
Betrachtungszeitraum	5 a	Stand November 2004
6. Schadstoffangaben		
Mächtigkeit des verunreinigten Aquifers	3 m	Mittelwert aus 2002 – 2004
Konzentrationsschwankungen in der Fahne	0,12 – 77,5 mg/l BTEX	Mittelwerte aus 2002 – 2004
Bodenbelastungen	2610 kg BTEX	aus Sanierungsplan 2001
7. Felddaten		
Pegelmessungen	0,01 – 192,8 mg/l BTEX	Messwerte aus 2002 – 2004
Fließrate der Schadstoffe	7 – 11 m/a	Messwerte aus 2002 – 2004

Tabelle 18: Parameterbedarf des reaktiven Transportmodells „BIOSCREEN“

6.4 Ergebnisse des Bioscreen-Programms

In der Tabelle 18 sind die Ausgangsdaten als Eingabemaske wiedergegeben.

Wie aus dem Diagramm 39 hervorgeht, wird die kartierte Schadstofffahne durch das Bioscreen-Modell realistisch wiedergegeben.

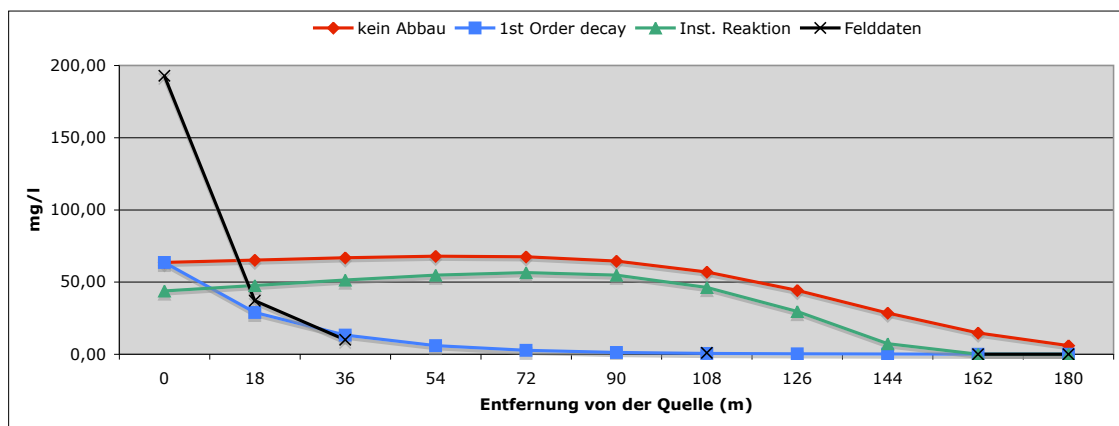


Diagramm 39: Bioscreen-Ausgabemaske

Unter der Voraussetzung, dass kein biologischer Abbau stattfindet, würden 5,99 mg/l organische Schadstoffe den Standort über den Grundwasserpfad verlassen, während bei einem biologischen Abbau erster Ordnung und durch den Elektronenakzeptor limitierten Abbau keine Schadstoffe mit dem Grundwasserstrom das Untersuchungsgebiet verlassen.

Dieser Ansatz stimmt mit den Analysenbefunden der Felddaten überein, so dass auch die Berechnungen des Bioscreen-Modells eine Biodegradation für das Untersuchungsgebiet belegen.

Die Kurve der „Inst. Reaktion“ beschreibt im vorliegenden Fall eher die Belastungssituation am Fahnenrand, die Kurve des biologischen Abbaus erster Ordnung gibt die Belastungssituation in der Fahnenmitte wieder.

In der Abbildung 15 ist die Längs- und Querverteilung der Schadstoffe im Grundwasser – bezogen auf die Entfernung zur Schadstoffquelle – dargestellt. Unter der Annahme eines fehlenden biologischen Abbaus sind nur Verdünnungseffekte und die Adsorption an die Bodenmatrix wirksam.

Deshalb kommt es zu höheren Ausgangskonzentrationen im Quellbereich und entlang der Fahnenmitte sowie zu einer größeren Streubreite und Längsausdehnung der Fahne in diesem Modelltyp.

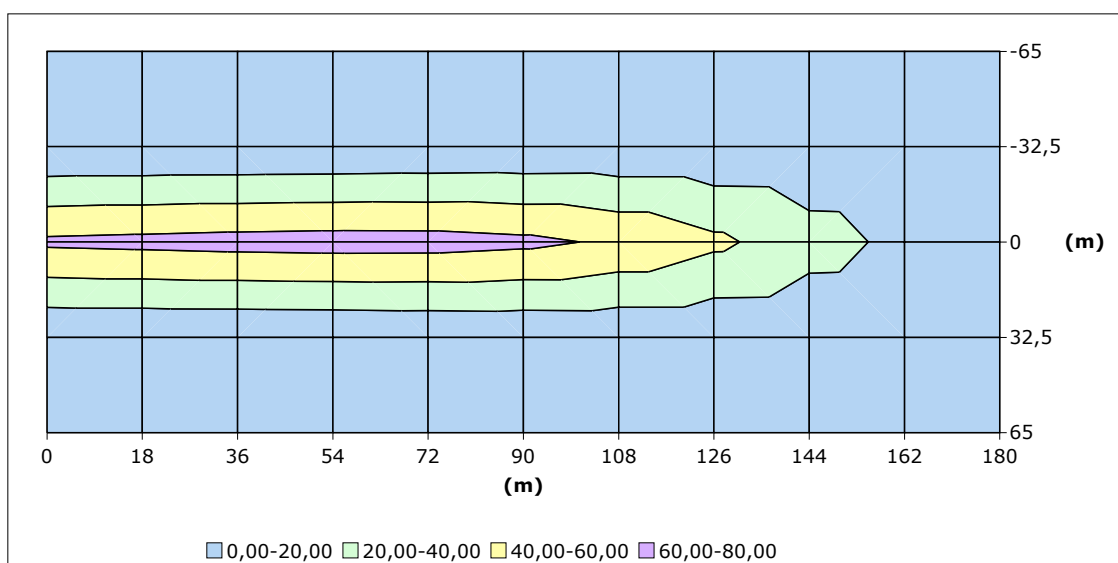


Abb. 15: Längs- und Querverteilung der Schadstoffe im Grundwasser, ohne biologischen Abbau

In der Abbildung 16 führt der Elektronenakzeptor limitierte biologische Abbau zu einer Reduzierung der Konzentrationen im gesamten Längs- und Querschnittsbereich der Schadstofffahne sowie zu einem deutlichen Rückgang der Quellbereiche.

Die Bewertung der Biodegradation Inst. Reaktion durch das Elektronenakzeptor limitierte Abbaumodell muss als ein konservativer Ansatz zur Ermittlung der Abbauraten beschrieben werden, weil die Berechnungen davon ausgehen, dass die in den Pegeln ermittelten Stoffkonzentrationen im Grundwasser bereits das Resultat eines biologischen Abbaus sind.

Dies bedeutet, dass die aktuellen Konzentrationen in der Quelle gleichzusetzen sind mit den gemessenen Konzentrationen zuzüglich der Biodegenerationskapazität des aus dem Anstrom einfließenden Wassers.

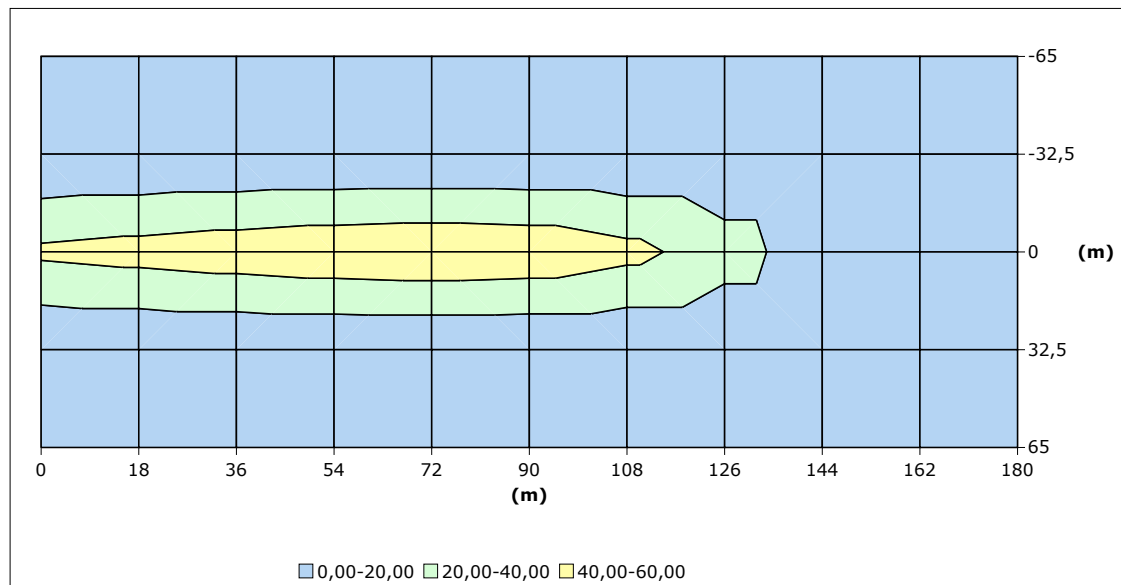


Abb. 16: Elektronenakzeptor limitierter biologischer Abbau

Wie in der Abbildung 17 gezeigt werden kann, enthält die aktuelle Fahne ca. 330,4 kg gelöste Schadstoffe. Das Bioscreen-Modell geht davon aus, dass die Fahnen bei einem fehlenden biologischen Abbau 776 kg lösbarer organischer Schadstoffe enthalten würden.

Dies bedeutet, dass das Bioscreen-Modell zeigt, dass ca. 57 % der mobilisierbaren organischen Schadstofffrachten abgebaut oder zurückgehalten werden.

Durch die kartierte Fahne fließen nach den Berechnungen des Modells jährlich 2.246,18 m³ Grundwasser, das durch die Schadstoffe aus dem Quellbereich kontaminiert wird.

Da die Schadstofffahne seit dem Jahr 2000 ein dynamisches Gleichgewicht erreicht hat, bedeutet dies, dass die Schadstoffnachlieferung aus den Schadstoffquellen durch einen Abbau und Rückhalt kompensiert wird.

Durch die Biodegradationsprozesse im Grundwasser kommt es zu Anreicherungen von Nebenprodukten bzw. zu einer drastischen Abnahme von Elektronenakzeptoren. Nach

den derzeitig vorliegenden Daten würde es nach fünf Jahren zu einer Abnahme von 90,4 kg Sauerstoff, einer Zunahme von Eisen-(II) auf 129,6 kg und einer Abnahme von Sulfaten in der Größenordnung von ca. 2.000 mg/kg kommen.

Fahnenfrachten wenn keine Biodegradation minus aktuelle Fahnenfrachten	Modell Elektronenakzeptor Abbau 776,8 kg 330,4 kg	
Natural Attenuation Rate	446,4 kg	57%
Änderung der Elektronenakzeptoren/Menge der Nebenprodukte		
Sauerstoff	Nitrat	Eisen II
-90,40	0,00	129,60
	Sulfat	Methan
	-1934,90	0,00
Quellbelastung aktuell	2610 kg	
Quellbelastung in 5 Jahren	1833,2 kg	70%
Quellbelastung in 10 Jahren	1287,6 kg	49%
Fließrate des Wassers durch die Quellzone	2246,18 m ³	pro Jahr

Abb. 17: Fahnen- und Quellfrachten

Aufgrund der vorliegenden Berechnungen findet nach fünf Jahren ein 30%iger Schadstoffabbau im Quellbereich statt.

Dies bedeutet, dass nach ca. 20 Jahren ein kompletter Schadstoffabbau im Quellbereich – unter Zugrundelegung der derzeitigen Nährstoffversorgung – zu erwarten ist.

Bei einer Steigerung der mikrobiellen Stoffwechselaktivitäten durch die Zugabe von Nährstoffen und Elektronenakzeptoren ist ein kompletter Schadstoffabbau im Quellbereich nach ca. 15 Jahren realistisch.

Die o. g. Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass eine Langzeitüberwachung des Grundwassers sinnvoller für den Standort ist als aktive Sanierungsmaßnahmen – unter der Voraussetzung, dass die Schadstofffahne im Grundwasser nicht weiter wächst.

6.5 Diskussion der Ergebnisse

Als Alternative zu dem analytischen Bioscreen-Modell hätte eine numerische Modellierung zur Darstellung des Untersuchungsgebietes eingesetzt werden können. Im Rahmen der bisherigen Altlastenerkundungen wurden aber hauptsächlich nur standortspezifische Daten, Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser und mikrobielle Grundlagendaten im Säulenmikrokosmos erhoben, die für die Parametrisierung numerischer Modelle nicht ausreichen (KORA 2003).

Kritisch zu bewerten sind auch die getroffenen Ansätze einer konstanten Schadstoffnachlieferung aus dem Quellbereich, da – obwohl es sich um einen konservativen Ansatz (worst-case) handelt – es sich dabei keinesfalls immer um eine zutreffende Randbedingung handeln muss. Neben den Grundwasserschwankungen ändert sich die Schadstoffzusammensetzung vor allem durch den mikrobiellen Abbau, was zu einem veränderten Emissionsverhalten innerhalb des Grundwassers führen kann. Außerdem haben andere Alterungsprozesse (z.B. chemisch-physikalische Veränderungen) einen signifikanten Einfluss auf die Mobilität der Schadstoffe.

Eine weitere Schwachstelle des Bioscreen-Modells betrifft die Rolle der Mikroorganismen, deren Abbauleistungen zu wenig berücksichtigt werden, obwohl standorteigene Abbauraten für die zu bewertenden Kohlenwasserstoffe und BTEX-Aromaten vorliegen. Ein funktioneller Zusammenhang von dem im Untersuchungsgebiet existierenden Mikroorganismen und deren Abbauleistungen fehlen bei den vorliegenden Modellberechnungen (Röling et al, 2002).

Aufgrund der oben aufgezählten Defizite kann die beschriebene Modellberechnung nur als erster Ansatz einer standortspezifischen Simulation angesehen werden, deren Aufgabe es ist, die grundsätzliche Anwendbarkeit von Natural Attenuation-Prozessen aufzuzeigen. Außerdem können die Ergebnisse der Modellberechnung als sanierungsbegleitendes Werkzeug verwendet werden.

7. Zusammenfassung und weiterführende Untersuchungen

In der Zeit von Oktober 2002 bis November 2004 wurden insgesamt 16 Pegel und Brunnen auf dem Betriebsgrundstücken der OmniTank GmbH, der ehemaligen Kleinholz Recycling GmbH und der so genannten schwarzen Seite an der Westuferstraße in Stadthafen Essen beprobt und physikalisch, chemisch und biologisch in regelmäßigen Abständen untersucht.

Aufgrund von erheblichen oberflächennahen und tiefgründigen Kontaminationen des Bodens ist das quartäre Grundwasser vor allem mit organischen Schadstoffen belastet.

Die Kontaminationsschwerpunkte bilden die zentral gelegenen ehemaligen und derzeitigen Tankanlagen.

Durch die regelmäßigen chemischen Kontrolluntersuchungen konnte bestätigt werden, dass keine relevanten Schadstofffrachten das Untersuchungsgebiet über den Grundwasserpfad verlassen. Die Ganglinien der Schadstoffgehalte im Schadenszentrum, den Fahnenrändern und dem nördlichen Abstrom weisen bei den Kohlenwasserstoffe abnehmende Schadstoffkonzentrationen auf und somit einen Rückgang der Schadstofffahne, deren ursprüngliche Ausdehnung größer als 300 Meter (1989) war und auf ca. 75 Meter (2004) geschrumpft ist.

Bei den BTEX-Aromaten setzte ein Rückgang der Konzentrationen im Bereich der Fahnenränder und des nördlichen Abstroms ein, während in den Schadstoffzentren und dem östlichen Abstrom eine Stagnation bzw. ein geringfügiger Anstieg der Schadstoffgehalte nachgewiesen wurde.

Bei den Mineralölkohlenwasserstoffen (Diesel- und Heizöle) liegt die im Grundwasser gelöste Konzentration unter den Grenzwerten von 0,4 mg/l KW.

Insgesamt hat sich ein dynamisches Gleichgewicht innerhalb des zu bewertenden Grundwasserkörpers ausgebildet, so dass – nach derzeitigen Erkenntnissen – keine Verbreiterung der Schadstofffahne zu erwarten ist.

Der Konzentrationsrückgang an organischen Schadstoffen im Grundwasser im Quellbereich, den Fahnenrändern und dem Abstrom ist ein grundlegender Hinweis auf das Vorhandensein von NA-Prozessen.

Zur Bewertung mikrobieller Abbauleistungen, aber auch vor dem Hintergrund einzuhaltender Sanierungsziele, ist eine Einschätzung der aus dem Untersuchungsgebiet abströmenden Schadstoffe über den Grundwasserpfad notwendig. Berechnungen auf der Grundlage erhobener hydrogeologischer Grundlagendaten zeigen, dass theoretisch ein Grundwasserabfluss von 15 m³/d mit KW-Frachten von 2,17 g/d und BTEX-Frachten von 1,7 g/d möglich ist. Dies bedeutet, dass ca. 50 % der KW-Frachten und mehr als 99 % der BTEX-Frachten nicht das Untersuchungsgebiet verlassen und mikrobiell abgebaut oder zurückgehalten werden.

Stöchiometrische Berechnungen auf der Grundlage der im Untersuchungsgebiet erfassten Sulfatkonzentrationen im Grundwasser ergaben einen Benzol bzw. Dieselölabbau von 33,8/30,33 mg/l.

Unter Einbeziehung der gemessenen Redoxreaktionen ergab sich rein rechnerisch eine biologische Abbaukapazität von 36 mg/l, was einem Jahresumsatz von 71 kg/Jahr entspricht.

Zur Verifizierung der stöchiometrischen Berechnungen und der auf der Grundlage von Redoxreaktionen berechneten Abbaukapazitäten wurden mit standorteigenen Böden und Grundwasser im Säulenversuch die Abbaukapazitäten für Kohlenwasserstoffe und BTEX ermittelt. Auf der Grundlage dieser Untersuchung wurden eine biologische Abbaukapazität von 0,123 kg/Jahr an organischem Schadstoffabbau ermittelt.

Die beiden Bilanzergebnisse zu den Abbauleistungen der Mikroorganismen zeigen, dass eine schematische Behandlung der Thematik nicht zielführend ist, sondern neben den rechnerischen Verfahren auch in-situ Messungen und Abbauversuche im Labormaßstab notwendig sind, so dass die gesamte Bandbreite der Abbauleistungen erfasst wird.

Da in der Praxis nicht alle Abbauprozesse optimal ablaufen können, unterschreiten erfahrungsgemäß die Schadstoffkonzentrationen im Quellbereich die maximal

natürliche am Standort vorhandene Abbaukapazität, so dass ein vollständiger Abbau im Schadenszentrum mittelfristig nicht zu erwarten ist.

Außerdem erklärt sich anhand der Berechnungen und der Laborversuche die kartierte - über die bekannten Eintragsbereiche hinausgehende - Schadstofffahne, die trotz geringer Grundwasserfließgeschwindigkeiten von 51 m/Jahr eine Fahnenlänge von derzeit ca. 75 m erreicht hat.

Zusammenfassend konnte anhand der erhobenen hydrochemischen und biologischen Daten für den Grundwasserleiter des Quartärs ein dominierender mikrobieller Stoffumsatz unter anaeroben, sulfatreduzierenden Bedingungen nachgewiesen werden, der in vielen anderen Studien ebenfalls bestätigt worden ist.

Unter Zugrundelegung maximaler Abbaubedingungen, aber unter Berücksichtigung der derzeitigen Sulfatversorgung, ist – gemäß den rechnerischen Ansätzen - ein vollständiger Schadstoffabbau im Quellbereich in ca. 37 Jahren zu erwarten.

Die mikrobiologischen Untersuchungen an standorteigenen Böden und Grundwasser ergaben, dass mikrobiologische Selbstreinigungskräfte auf niedrigem Niveau nachweisbar sind, wobei die mikrobielle Stoffwechselaktivität im Schadenszentrum gering und im Abstrom des Schadenszentrums vergleichsweise hoch ist.

Aufgrund einer Mangelversorgung sowohl an Nährstoffen als auch von Elektronenakzeptoren sind diese Selbstreinigungsprozesse am Standort zurzeit eingeschränkt.

Die Verringerung der Konzentrationen an Oxidationsmitteln (Elektronenakzeptoren wie O_2 , SO_4^{2-}) in der Belastungszone gegenüber dem Anstrom stellt allerdings einen weiteren Hinweis auf im Untergrund stattfindende NA-Prozesse dar.

Eine Stimulation der Aktivität der standorteigenen Mikroorganismen wäre durch die Zugabe von Nitrat bzw. Sulfat leicht möglich und ließe sich verfahrenstechnisch leicht umsetzen.

Die Säulenversuche im Labormaßstab haben nachgewiesen, dass das Selbstreinigungspotential am Standort durch die Zufuhr von geeigneten Nährstoffkombinationen gesteigert werden kann.

Damit Prognosen der Schadstoffausbreitungen und des Schadstoffverhalten sowie Aussagen zum erwartenden zeitlichen Verlauf sowie zur Leistung und Dauer von Natural Attenuation getroffen werden können, wurden mit Hilfe des Bioscreen-Transport- und Reaktionsmodells auf der Grundlage der am Standort erhobenen hydrologischen und analytischen Grundlagendaten Berechnungen vorgenommen.

Demnach würden bei einem Fehlen eines biologischen Abbaus ca. 6 mg/l organische Schadstoffe den Standort verlassen. Da nachweislich keine Schadstoffe über den Grundwasserstrom ausgetragen werden, wird somit das Vorliegen einer Biodegradation durch Abbau und Rückhaltung bestätigt.

Der Elektronenakzeptor limitierte biologische Abbau führt zu einer Reduzierung der Konzentrationshöhen im gesamten Längs- und Querschnittsbereich der Schadstofffahne sowie zu einem Rückgang der Quellbereiche. Durch das Modell konnte aufgezeigt werden, dass ca. 57 % der mobilisierbaren organischen Schadstoffe abgebaut oder zurückgehalten werden.

Durch die Schadstoffquellbereiche fließen nach diesen Berechnungen jährlich ca. 2.250 m³ Grundwasser, welches durch die Schadstoffe im Boden kontaminiert wird. Da die Schadstofffahne seit 2000 ein dynamisches Gleichgewicht erreicht hat, bedeutet dies, dass die Schadstoffnachlieferung aus den Schadstoffquellen durch den Abbau- oder Rückhalteprozess kompensiert wird.

Durch die Biodegradation kommt es zu einer Anreicherung von Eisen-(II)-Verbindungen in einer Größenordnung von 130 kg, während bei Sauerstoff und Sulfat ein Defizit von 90 kg bzw. 2.000 kg eintritt.

Anhand der vorliegenden Modellberechnungen findet nach 5 Jahren ein 30%iger Schadstoffabbau bzw. -rückhaltung im Quellbereich statt. Dies bedeutet, dass nach 20 Jahren ein kompletter Schadstoffabbau im Quellbereich – unter Zugrundelegung der derzeitigen Nährstoffversorgung – zu erwarten ist.

Durch eine Stimulation der mikrobiellen Aktivitäten könnte ein kompletter Schadstoffabbau im Quellbereich nach 15 Jahren erreicht werden.

7.1 Weiterführende Untersuchungen

Die oben genannten Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass eine Langzeitüberwachung des Grundwassers sinnvoll ist, weil die Prognose bezüglich der Schadstoffminderung infolge des natürlichen Abbaus und der Rückhaltung weiter überprüft werden muss.

Dabei kann auf das vorhandene Messstellennetz zurückgegriffen werden, welches in angemessener Weise die standort-, schadstoff- und aquiferspezifischen Kennwerte erfasst.

Es kann erwartet werden, dass durch am Standort vorhandene, adaptierte Mikroorganismen die etablierten Selbstreinigungsprozesse zu einer weiteren in-situ Abreinigung des Grundwassers führen werden.

Auf der Grundlage der durch die bisherigen Ausführungen aufgezeigten Defizite sollte deshalb zukünftig folgenden Fragestellungen nachgegangen werden:

- Gibt es Möglichkeiten zur Erhöhung der Produktphasen in der Belastungszone, bzw. kann die Abbaugeschwindigkeit durch technische Maßnahmen gesteigert werden?
- Lassen sich Metabolite und Dead-End-Produkte im Grundwasser des Quell- und Abstrombereichs nachweisen?
- In welcher Erscheinungsform (Reifegrad) treten die Schadstoffe auf?
- Wie sieht die Tiefenverteilung der Schadstoffe in der gesättigten Bodenzone aus?
- Wie empfindlich ist das Ökosystem?
- Entwickelt sich eine eigene Grundwasserfauna?

Kurzfristig sollten die weiterführenden Untersuchungen vor allem klären, wie effektiv die Infiltration von Nitrat oder Sulfat den mikrobiellen Abbau der Schadstoffe stimuliert und inwieweit die Emission der Schadstoffe minimiert und somit der Abbau der Schadstofffahne gefördert bzw. die Dauer der Grundwasserbelastung verringert wird (Eintragsstellensanierung).

Im Hinblick auf die räumliche Lage im Grundwasser wäre es sinnvoll, entlang der Ausbreitungsrichtung Multilevelmessungen durchzuführen, mit deren Hilfe die vertikale Verteilung der Stoffkonzentrationen ermittelt werden kann.

Der Identifikation der Schadstoffe kommt dabei eine entscheidende Rolle zu, weil anhand von Kohlenwasserstoff- und BTEX-Chromatogrammen der biologische und chemische Abbaugrad festgestellt werden kann.

Die Untersuchung von Zwischen-, Abbau-, Umsetzungsprodukten und Metaboliten sowie von spezifischen Keimzahlen mit Respirationsversuchen im Grundwasser bildet die Ergänzung zu den bisher vorliegenden Grundlagendaten.

8. Literatur- und Quellenverzeichnis

- Adriaens P, Skubal K, Arbor A (2000) Kritische Analyse von Natural (Bio) Attenuation Raten und Modelle: Anwendung auf aerobe und anaerobe Prozesse. In: Resümee und Beiträge zum 1. Symposium Natural Attenuation vom 27. Bis 28 Oktober 1999 bei der Dechema e.V, Frankfurt am Main, S. 135 – 148
- Agel A, Löbel E (1999) Entscheidungsgrundlagen für die Sicherung/Sanierung militärischer Tanklager – Studie im Auftrag des UBA
- Aggarwal PK, Fuller ME, Gurgas MM, Manning JF, Dillon MA (1997) Use of stable oxygen and carbon isotope analysis for monitoring the pathways and rates of intrinsic and enhanced in situ biodegradation. *Environmental Science and Technology* 31, S 590 - 596
- Alloway BJ, Ayres DC (1996) Schadstoffe in der Umwelt: chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzungen. Spektrum, Acad. Verl., Heidelberg Berlin Oxford
- Althoff K, Mundt M, Eisenträger A, Dott W, Hollender J (2001) Microcosmexperiments to assess the potential for natural attenuation of contaminated groundwater. *Water Research* 35/3, S 720 – 728
- American Petroleum Institute (1998) Evaluation of Sampling and Analytical Methods for Measuring Indicators of Intrinsic Bioremediation. in: API Soil & Groundwater Research Bulletin No. 5, S 1 - 6
- Anderson RT, Lovley DR (2000) Anaerobic bioremediation of benzene under sulfat-reducing conditions in an petroleum-contaminated aquifer. *Environmental Science and Technology* 34, S. 2261 - 2266
- Appelo CA, Postma D (2005) Geochemistry, groundwater and pollution, 2. Aufl. AA Balkema Verlag London
- ASTM (1998) RBCA Fate and Transport Models: Compendium and Selection Guidance. Foster Wheeler Environmental Coporation, Norcross GA, 104S
- Azadpour-Keeley A, Russell HH, Sewell GW (1999) Microbial Processes Affecting MNA of Contaminants in the Subsurface. U.S EPA/540/S-99/001, 17S
- Arbeitsgruppe Bodenkunde (1982) Bodenkundliche Kartieranleitung. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, 3 Auflage, 331S
- Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft (2004) Natürliche Schadstoffminderung bei Grundwasserverunreinigungen durch Altlasten und schädliche Bodenveränderungen – Natural Attenuation -. Merkblatt Nr. 3.8/3, 17S
- Beins BA, Cozzarelli IM, Curtis GP (2005) Predicting Plume Groth Rates. USGS,3S

- Bernholz K (2005) Standort Westuferstraße im Stadthafen Essen: Abschlussbericht zum natürlichen Abbau- und Rückhaltepotential im quartären Grundwasser, Ingenieurbüro Kügler, 64S
- Bliefert C (1994) Umweltchemie. VCH Weinheim,
- Blume HP (1990) Handbuch des Bodenschutzes: Bodenökologie und – belastung. Vorbeugende und abwehrende Schutzmaßnahmen. Ecomed Verlagsgesellschaft Landsberg/Lech VCH Weinheim Basel Cambridge, 453S
- Bockelmann A (2002) Natural Attenuation of organic contaminants: Integral mass flux estimation and reactive transport modelling in heterogeneous porous media. Dissertation an der Universität Tübingen, 153S
- Borden RC, Gomez CA, Becker MT (1995) Geochemical indicators of intrinsic bioremediation. Ground Water 33/2, S. 180 – 189
- Borden RC, Daniel RA, LeBrun IV L, Davis CW (1997) Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gasoline-contaminated aquifer. Water Resources Research 33/5, S. 1105 – 1115
- Bücker-Gittel M, Mohrlok U, Jirka GH (2003) Modelling unsaturated water transport using a random walk approach. in: Kovar K, Hrkal Z. Calibration and reliability in groundwater modelling – a few Steps closer to reality. IAHS publication no. 277, Wallingford UK, S 17 - 21
- Bundesverband Boden (2000) Böden und Schadstoffe: Bedeutung von Bodeneigenschaften bei stofflichen Belastungen. BVB-Materialien Band 4, Erich Schmidt Verlag Berlin, 92S
- Christensen TH, Kjeldsen P, Albrechtsen HJ, Gorm H, Nielsen P (1994) Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifer. – Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 31/5, S 119 - 202
- Dechema (1999) Natural Attenuation: Möglichkeiten und Grenzen naturnaher Sanierungsstrategien. DECHEMA Frankfurt am Main, 265S
- Dechema (2000) Natural Attenuation: Neue Erkenntnisse, Konflikte Anwendungen. DECHEMA Frankfurt am Main, 274S
- Dechema (2005) 2nd European Conference on Natural Attenuation, Soil and Groundwater Risk Management, 18 – 20 May 2005, Book of Abstracts, 139S
- Deutsche Geologische Gesellschaft (2002) Das hydrologische Modell als Basis für die Bewertung von MNA bei der Altlastensanierung: Ein Leitfaden für Auftraggeber, Ingenieurbüros und Fachbehörden. Schriftenreihe der DGG, Heft 23 Hannover, 29S
- Doll A, Püttmann W (1999) NA – Sanierungen von Mineralölkontaminationen in Boden und Grundwasser durch natürliche Rückhalte- und Abbauprozesse in den USA. Altlasten Spektrum 6/1999, S 331 -339

- Domenico PA (1987) An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species. in: Journal of Hydrology, Vol. 91, S 49 - 58
- Domenico PA, Schwartz FW (1990) Physical and chemical hydrogeology. Wiley and Son New York, 824S
- Dunger W, Fiedler HJ (1989) Methoden der Bodenbiologie. Gustav Fischer Verlag Stuttgart
- Fachgruppe Wasserchemie (1997) Chemie und Biologie der Altlasten. VCH Weinheim Basel Cambridge, 432S
- Eberhardt C, Grathewohl P (2002) Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: coal tar pools vs. blobs. Journal of Contaminant Hydrology 59, S 45 -66
- Edwards EA, Wills LE, Reinhard M, Grbic-Galic D(1992) Anaerobic degradation of toluene and xylene by aquifer microorganisms under sulphate-reducing conditions. Applied and Environmental Microbiology 58/3, S 794 – 800
- Eisenträger A, Maxam G, Rila JP, Dott, W (2000) A stepwise procedure for assessment of the microbial respiratory activity of soil samples contaminated with organic compounds. Ecotoxicology and Environmental Safety 47, S 65 – 73
- Englert A, Hashagen U, Jaekel U, Nitzsche O, Schwarze H, Vereecken H (2000) Transport von gelösten Stoffen im Grundwasser – Untersuchungen am Testfeld Krauthausen – Grundwasser 3, S 11 – 17
- Erdbaulaboratorium Essen (27.04.1989) Untersuchungen zur Gefährdungsabschätzung für das Grundstück der kombinierten Entsorgungsanlage (KEA) in Essen-Vogelheim, Untersuchungsstufe 1B.
- Erdbaulaboratorium Essen (11.12.1989) Gefährdungsabschätzung für die kombinierte Entsorgungs-Anlage (KEA), Westuferstr. in Essen-Vogelheim.
- Erdbaulaboratorium Essen (26.04.1990) Projekt kombinierte Entsorgungsanlage (KEA), Westuferstr. in Essen-Vogelheim, Gefährdungsabschätzung, Ergänzungsbericht zum Hauptbereich.
- Erdbaulaboratorium Essen (27.04.1990) Gelände der Fa. Kleinholz GmbH für die kombinierte Entsorgungsanlage (KEA) der KWU in Essen-Vogelheim, Westuferstr. – Sicherungs- und Sanierungskonzept.
- Erdbaulaboratorium Essen (18.07.1990) Altstandort „Ehemalige Raffinerie Westuferstr.“, Untersuchungen zur Gefährdungsabschätzung – 1. Untersuchungsstufe.
- Erdbaulaboratorium Essen (03.12.1991) Altstandort „Ehemalige Raffinerie Westuferstr.“, Untersuchungen zur Gefährdungsabschätzung – 2. Untersuchungsstufe.
- Erdbaulaboratorium Essen (16.11.1992) Altstandort „Ehemalige Raffinerie Westuferstr.“, Untersuchungen zur Gefährdungsabschätzung – 3. Untersuchungsstufe.

- Fritsche W (1990) Mikrobiologie. Gustav Fischer Verlag Stuttgart, 497S
- Gisi U, Schenker R, Schulin R, Stadelmann FX, Sticher H (1990) Bodenökologie. Thieme Verlag Stuttgart/ New York, 304S
- Gödeke S, Weiß H, Trabitzsch R, Vogt C, Wachter T, Schirmer M (2003) Benzenabbau im Grundwasser unter verschiedenen Redox-Bedingungen. Grundwasser 4/2003, S. 232 – 237
- Golwer A, Mathess G (1969) Qualitative Beeinträchtigung des Grundwasserangebotes durch Abfallstoffe, Deutsche Gewässerkundl. Mitteilungen, Sonderheft, S. 51 – 55
- Grathwohl P (1998) Diffusion in natural porous media. Contaminant transport sorption/desorption and dissolution kinetics. Kluwer Academic Publishers Bosten/London/Dordrecht, 207 S
- Groth & Co. GmbH Abt. Biotechnologie (2002) Detaillierter Analysebericht der mikrobiellen Untersuchungen am Standort SWE AG, Westuferstraße Essen
- Groth & Co. GmbH Abt. Biotechnologie (2004) Detaillierter Analysebericht zur Untersuchung des biologischen Selbstreinigungspotentials sowie abbaulimitierender Faktoren am Standort SWE AG, Westuferstraße Essen
- Harres Pickel Consult (19.12.1990) Untergrundverunreinigungen auf dem Gelände des Tanklagers in Essen, Westuferstr – Gutachterliche Stellungnahme
- Harres Pickel Consult ((07.02.1994) Sanierungskonzept Tanklager Westuferstraße in Essen
- Harres Pickel Consult (02.02.1995) Sanierungsuntersuchungen auf dem Gelände des Tanklagers Westuferstraße der OmniTank GmbH in 45356 Essen
- Harres Pickel Consult (14.09.1995) Weiterführende Sanierungsuntersuchungen im Bereich des Tanklagers Westuferstraße der OmniTank GmbH in 45356 Essen, - Sanierungskonzept
- Harres Pickel Consult (07.06.1999) Sanierungsuntersuchungen im Bereich des Tankfeldes 2/6 sowie des östlichen benachbarten Grundstücksstriefens im Tanklager Essen, Westuferstraße
- Heinz K (2002) MNA- und ENA als Sanierungsoption zur Revitalisierung von kontaminierten Flächen. TerraTech 5/2002, S 17 – 21
- Herfort M, Ptak T (2002) Multitracer-Versuch im kontaminierten Grundwasser des Testfeldes Süd. Grundwasser 1, S 31 - 40
- Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2004) Handbuch Altlasten Band 8 Teil 1: Arbeitshilfen zu überwachten natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Grundwasser. HLUG Wiesbaden, 40S
- Hirner V, Rehage H, Sulkowski M (2000) Umweltgeochemie: Herkunft, Mobilität und Analyse von Schadstoffen in der Pedosphäre. Steinkopff Darmstadt, 836S

- Hoffmann K (1990) Kurzstellungnahme zur Gefährdungsabschätzung des Erdbaulaboratoriums Essen. Umweltamt der Stadt Essen
- Höper H, Wilke BM (2004) Bewertung der Biodegradation im Rahmen der Sickerwasserprognose zur Verlagerung organischer Schadstoffe. in: Altlasten Spektrum 2/2004, S. 69 - 78
- Holder T, Teutsch G (1999) Bestimmung der Schadstoffemission im Grundwasser – Verfahrensprinzip, Messung und Modellierung, Schriftenreihe des Amtes für Umweltschutz Nr. 65, S 31 – 65
- Hollender J, Althoff K, Mundt M, Dott W (2000) Mikrokosmen- Studien zur Abschätzung des Natural Attenuation Potentials, in: Resümee und Beiträge zum 2. Symposium Natural Attenuation vom 07. Bis 08 Dezember 2000 bei der Dechema e.V, Frankfurt am Main, S. 47 – 56
- Holzwarth F, Radtke H, Hilger B, Bachmann G (2000) Bundes-Bodenschutzgesetz / Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung: Handkommentar. Erich Schmidt Verlag Berlin, 237S
- Howard PH, Boethling RS, Jarvis WF, Meylan WM, Michalenki EM (1991) Handbook of environmental degradation rates. Lewis Publishers London/New York, 717S
- Hütter LA (1994) Wasser und Wasseruntersuchungen. Salle + Sauerländer Frankfurt a. Main, 6. Aufl, 515S
- Ingenieurbüro Kügler (1998) Sanierungsuntersuchung für das Gesamtgeländer der KRG.
- Ingenieurbüro Kügler (1998) Sanierungsuntersuchung Betriebsgelände Westuferstraße 156 in Essen-Vogelheim: Zusammenfassende Darstellung der bis 1998 vorliegenden Untersuchungsergebnisse
- Ingenieurbüro Kügler (1999) Bericht zur orientierenden Bodenuntersuchung des Tankfeldes 7
- Ingenieurbüro Kügler (2000) Sanierungsplan Betriebsgelände Westuferstraße 15 in Essen
- Ingenieurbüro Kügler, Harres Pickel Consult (2001) Sanierungsplan für die Betriebsgrundstücke KRG, OmniTank und die Schwarze Seite an der Westuferstraße im Essener Stadthafen
- ITVA (2004) Arbeitshilfe H 1 – 12 : Monitored Natural Attenuation. Ingenieurtechnischer Verband Altlasten Berlin, 35S
- Jäger R, Liedl R (2000) Prognose der Sorptionskinetik organischer Schadstoffe in heterogenem Aquifermaterial. Grundwasser 5/2, S 57 - 66
- Kabardin B, Hettwer K, Warrelmann J, Gaab S, Püttmann W (2006) Natürlicher Abbau von aromatischen und Mineralölkohlenwasserstoffen in der ungesättigten Bodenzone. Altlasten Spektrum 2/2006, S. 101 – 108

- Kästner B (2000) Humifizierung oder die Bildung refraktärer organischer Substanzen. In: Resümee und Beiträge zum 1. Symposium Natural Attenuation vom 27. Bis 28 Oktober 1999 bei der Dechema e.V, Frankfurt am Main, S. 111 – 118
- Kao CM, Wang YS (2001) Field investigation of natural attenuation and intrinsic biodegradation rates at an underground storage tank site. Environmental Geology 40, 4/5, S 622 – 631
- Kaschl A, Rügner H, Weiß H (2004) Integration von MNA in die Sanierung von großflächigen kontaminierten Standorten (am Beispiel Bitterfeld). in: Altlasten Spektrum 2/2004, S. 79 - 84
- Kerndorff H, Kühn S, Minden T, Orlikowski D, Struppe T (2006) Schutzgutspezifische Bewertung von Grundwasserkontaminationen durch Altablagerungen mit dem Ziel einer passiven Sanierung mittels natürlicher Selbsteinigungskräfte (MNA). Altlasten Spektrum 1/2006, S. 9 – 20
- Kerndorff H, Schleyer R, Dieter HH (1993) Bewertung der Grundwassergefährdung durch Altablagerungen. WaBoLU 1/1993
- KORA (2006) Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden. Bundesministerium für Bildung und Forschung, S. 12 – 39
- Kreysa G, Wiesner J (1997) Möglichkeiten und Grenzen der Reinigung kontaminierter Grundwässer. Resümee und Beiträge der DECHEMA Fachgespräche, Frankfurt a. Main, 892 S
- Lovley DR, Woodward JC, Chapelle FH (1994) Use of dissolved H₂ concentrations to determine distribution of microbial catalyzed redox reactions in anoxic groundwater. Environ. Sci. Technol, 28, S 1205 - 1210
- Mac Allister PM, Chiang CY (1994) A practical approach to evaluating natural attenuation of contaminants in ground water. Ground Water Monitoring and Remediation, S 161 - 173
- Mackenbrock U, Kopp-Holtwiesche B, Blank W (1994) Zur biologischen Abbaubarkeit von Industriechemikalien. TerraTech 4/94, S 41 – 51
- Martienssen M, Weiß H, Hasselwander E, Schmid J, Schirmer M (2003) Natürlicher Abbau von MTBE im Grundwasser – Großversuch am Standort Leuna -. Altlasten Spektrum 4/2003, S. 173 – 179
- Martin H, Patterson BM, Davis GB, Grathewohl P (2003) Field trial contaminant groundwater monitoring: Comparing time- integrating ceramis dosimeters and conventional water sampling. Environmental Science & Technology 37, S 1360 - 1364
- Martus P, Püttmann W (2003) Literaturstudie zu NA von Mineralölprodukten – 50 Jahre Erfahrung in Deutschland und Österreich. Altlasten Spektrum 1/2003, S. 13 – 21

- Martus P, Püttmann W (2000) Anforderungen bei der Verwendung von NA zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen. Altlasten Spektrum 2/2000, S. 87 - 106
- Michels J (2005) Diskussion zur Erkundung und Bewertung schadstoffmindernder Prozesse in Quelle und Fahne. KORA 05/II, 6S
- Nelson MD, Parker BL, Cherry JA, Loomer D (2001) Geochemical Reactions resulting from in situ oxidation of PCE-DNAPL by KMnO₄ in a sandy aquifer. Environmental Science & Technology 35, S 1266 - 1275
- Newell CJ, McLeod RK (1996) BIOSCREEN: Natural Attenuation Support System. User's Manual Version 1.3. US-EPA /600/R-96/087, National Risk Management Research and Development, 65S
- Newell CJ, Rifai HS, Wilson JT, Connor JA, Aziz JA, Suarez MP (2002) Calculation and use of first-order rate constants for MNA studies. U.S EPA Ground Water Issue, 540/S-02/500, 26S
- Nielsen PH, Bierge PL, Smith P, Christensen TH (1996) In situ and laboratory determined first order degradation rate constants of specific organic compounds in an aerobic aquifer. Environmental Science and Technology 30/1, S 31 - 37
- Nyer EK, Duffin ME (1997) The state of art of bioremediation. Ground Water Monitoring and Remediation 17/2, S. 64 - 69
- Odensaß M, Schroers S (2001) Beurteilung von Natural Attenuation Prozessen im Grundwasser. LUA NRW, Düsseldorf, S. 171 - 176
- Oeste D, Haas R (2001) Detektoren zur Kartierung des Redox-chemischen Gewässermilieus. Z Umweltchem Ökotox 13 (3): S. 139 – 144
- Parlar H, Angerhöfer D (1991) Chemische Ökotoxikologie. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 384S
- Pfeifer F, Podwojewski E, Quecke W, Richnow H (2003) Charakterisierung des natürlichen biologischen Abbaus von BTEX im Grundwasser des ehemaligen Kokereistandes Gneisenau 1/2/3/4 mittels Isotopenfraktionierung. Altlasten Spektrum 3/2003, S. 126 – 135
- Phelps CD, Kerkhof LJ, Young LY (1998) Molecular characterization of a sulfate-reducing consortium which mineralizes benzene. FEMS Microbiological Ecology 27, S 269 - 179
- Prinz H (1991) Abriß der Ingenieurgeologie. Enke Verlag Stuttgart, 2. Auflage, 466 S
- Ptak T, Schwarz R, Holder T, Teutsch G (2000) Ein neues integrales Verfahren zur Quantifizierung der Grundwasseremission, Teil II: Numerische Lösung und Anwendung in Eppelheim. Grundwasser 4/5, S. 176 - 183
- Püttmann W, Martus P, Schmitt R (2000) Natural Attenuation von MKW im Grundwasser. In: Resümee und Beiträge zum 1. Symposium Natural Attenuation vom 27. Bis 28 Oktober 1999 bei der Dechema e.V, Frankfurt am Main, S. 79 – 94

- Reinhard M, Semadeni M (2000) Fallbeispiele USA: Natural Attenuation von organischen Schadstoffe im Grundwasser. In: Resümee und Beiträge zum 1. Symposium Natural Attenuation vom 27. Bis 28 Oktober 1999 bei der Dechema e.V, Frankfurt am Main, S.125 – 132
- Rice DW, Grose RD, Michaelsen JC, Doohar BP, MacQueen DH, Cullen SJ, Kastenbergh WE, Everett LG, Marino MA (1995) Leaking underground fuel tank (LUFT) historical case analyses – US-EPA (UCRL-AR-122207), November 16, Kalifornien, USA
- Richters L, Bantz I, Schellartz G, Eckert P, Wisotzky F (2006) Stimulierung natürlicher Selbstreinigungsprozesse (ENA) nachfolgend zu aktiven Sanierungsmaßnahmen – Anwendbarkeit aus Sicht der Behörde. Altlasten Spektrum 4/2006, S 197 – 207
- Röling WF, Verseveld WV (2002) Natural attenuation: What does the subsurface have in store ? Biodegradation 13, S 53 - 64
- Rooney-Varga JN, Anderson Rt, Fraga JL, Ringelberg D, Lovley DR (1999) Microbial communities associated with anaerobic benzene degradation in an petroleum-contaminated aquifer. Applied and Environmental Microbiology 65/7, S 3065 – 3063
- Schäfer W (2001) Predicting natural attenuation of yxlene in groundwater using a numerical model. Journal of Contam. Hydrology 52, S 57 - 83
- Scheffer F, Schachtschabel P (1998) Lehrbuch der Bodenkunde. F. Enke Verlag Stuttgart, 14 Aufl, 494S
- Schiedek T, Grathwohl P, Teutsch G (1997) Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt / Abbau von Schadstoffen im Grundwasser – Bericht des Lehrstuhls für Angewandte Geologie, Universität Tübingen, Landesamt für Umweltschutz Baden Württemberg, 51S
- Schirmer M, Molson JW, Frind EO, Barker JF (2000) Biodegradation modelling of a dissolved gasoline plume applying independent laboratory and field parameters. Journal of Contaminant Hydology 46, S 339 - 374
- Schmitt R, Blesken HR, Püttmann W (2000) MNA als Sanierungskonzept eines BTEX-Grundwasserschadens an einem ehemaligen Militärflughafen. Altlasten Spektrum 6/2000, S. 335 – 337
- Schmitt R, Langguth HR, Püttmann W (1998) Abbau aromatischer Kohelnwasserstoffe und Metabolitenbildung im Grundwasserleiter eines ehemaligen Gaswerkstandortes, Grundwasser 2, S 78 -86
- Schroeder D (1983) Bodenkunde in Stichworten. Ferdinand Hirt Verlag Würzburg, 4 Auflage, 160 S
- Schulz HD, Haderler A (2003) Geochemical processes in soil and water. VCH Weinheim, S. 152 – 160
- Siedek H, Kügler JU (05.05.1992) Recherchebericht KEA Essen-Vogelheim. Ingenieurbüro Kügler

- Siedek H, Kügler JU (22.09.1992) Grundwasseruntersuchungen KEA Essen Vogelheim. Ingenieurbüro Kügler
- Siedek H, Kügler JU (12.10.1992) Untersuchungen zur Eingrenzung von 3 Öllinsen auf dem KEA Grundstück in Essen-Vogelheim. Ingenieurbüro Kügler
- Siedek H, Kügler JU (22.01.1993) Grundwasseruntersuchungen Teil 2, KEA Essen Vogelheim. Ingenieurbüro Kügler
- Siedek H, Kügler JU (31.07.1996) 2. Recherchebericht KEA Essen-Vogelheim. Ingenieurbüro Kügler
- Siedek H, Kügler JU (09.10.1997) Teilsanierungskonzept für die Errichtung der Umschlagstation auf dem Firmengelände der Fa. Kleinholz Recycling GmbH in Essen. Ingenieurbüro Kügler
- Sigg L, Stumm W (1989) Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer. vdf Hochschulverlag Zürich, 498S
- Somsamak P, Häggblom M (2001) Anaerobic biotransformation of fuel, oxygenates under sulfat-reducing conditions. FEMS Microbiol. Ecol. 37, S 259 – 264
- Sposito G (1998) Bodenchemie. Enke Verlag Stuttgart, 230S
- Steiner N, Willand A (2004) Rechtliche Rahmenbedingungen für die Altlastensanierung unter dem Einfluß des EU-Wasserrechts. Altlasten Spektrum 1/2004, S. 40 – 45
- Steiner N, Struck R (2003) Bodenschutz- und wasserrechtliche Rahmenbedingungen für die Nutzung von NA-Prozessen. Altlasten Spektrum 5/2003, S. 229 – 236
- Stottmeister U, Weißbrodt E (2000) Enhanced Bioattenuation: Anwendung natürlicher Prozesse zur Sanierung carbochemischer Altlasten. In: Resümee und Beiträge zum 1. Symposium Natural Attenuation vom 27. Bis 28 Oktober 1999 bei der Dechema e.V, Frankfurt am Main, S. 189 - 202
- Stupp D, Bakenhus A, Gass M, Schwaar I, Lorenz D (2006) Ausbreitung von CKW und MTBE im Grundwasser – Grundwassertransport und Fahnenlänge. Altlasten Spektrum 5/2006, S 256 – 266
- Stupp HD, Paus L (1999) Migrationsverhalten organischer Grundwasser-Inhaltsstoffe und daraus resultierende Ansätze zur Beurteilung von MNA. TerraTech 5/1999, S. 32 – 37
- Sturman PJ, Stewart PS (1995) Engineering scale-up of in-situ biomediation processes. Journal of Cotaminant Hydrology 19, S. 171 – 203
- Teutsch PJ, Grathwohl P (1999) Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser. LfU Baden-Württemberg, 52S
- Teutsch G, Ptak T, Schwarz R, Holder T (2000) Ein neues integrales Verfahren zur Quantifizierung der Grundwasseremission, Teil I: Beschreiben der Grundlagen. Grundwasser 4/5, S. 170 – 175

- Thierrin JD, Davis GB, Barber C, Patterson BM, Probac TR, Lambert M (1993) Natural degradation rates of BTEX compounds and naphthalene in a sulphate reducing groundwater environment. *Hydrological Sciences* 38/4, S 309 - 322
- Umweltbundesamt (2004) Langzeituntersuchungen zu den Möglichkeiten und Grenzen der Nutzung natürlicher Selbstreinigungsprozesse für ausgewählte Schadstoffe am Beispiel kontaminierter militärischer Liegenschaften – Literaturstudie 1, UBA Texte 49/04 Berlin, 106S
- Umweltbundesamt (2006) Langzeituntersuchungen zur Beurteilung des natürlichen Schadstoffabbaus und -rückhalts in der ungesättigten Bodenzone, FKZ 29876712/02, Texte 01/06.
- US-EPA (2001) A Citizen's Guide to MNA. EPA 542/F-01/004, 2S
- US-EPA (1999) Use of MNA at superfund, RCRA corrective action, and underground storage tank sites. OSWER Directive 9200. S 4 – 17, 32 S
- US-EPA (1999) Aerobic Biodegradation of Organic Chemicals in Environmental Media: A Summary of Field and Laboratory Studies. US-EPA SRC TR 99-002
- US-EPA (1999) Monitored Natural Attenuation of Petroleum Hydrocarbons. U.S. EPA Remedial Technology Fact Sheet/600/F-98/021, 3S
- Weiner JM, Lauck TS, Lovley DR (1998) Enhanced anaerobic benzene degradation with addition of sulfate. In: *Bioremediation Journal*, Vol. 2: S. 159 – 173
- Weiner J, Lovley DR (1998) Anaerobic benzene degradation in petroleum-contaminated aquifer sediments after inoculation with benzene-oxidizing enrichment. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, S 775 - 778
- Wiedemeier TH, Rifai HS, Newell CJ, Wilson JT (1999) Natural Attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley and Sons, New York
- Wienberg R (2000) Natural Attenuation – Einführung – Vom Naturphänomen zur Sanierungsmethode. In: *Resümee und Beiträge zum 1. Symposium Natural Attenuation vom 27. Bis 28 Oktober 1999 bei der Dechema e.V, Frankfurt am Main*, S. 23 – 42
- Wilkes H, Boreham C, Harms G, Zengler K, Rabus R (2000) Anaerobic degradation and carbon isotopic fractionation of alkylbenzenes in crude oil by sulphate-reducing bacteria. *Organ. Geochem.* 31, S 101 – 115
- Wilson JT, Cho JS, Wilson BH (2000) Natural Attenuation of MTBE in the subsurface under methanogenic conditions. US-EPA /600/R00/006, Office of Research and Development, 49S
- Wisotzky F, Eckert P (1997) Sulfatdominierter BTEX-Abbau im Grundwasser eines ehemaligen Gaswerksstandortes – *Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie in der DGG*, Heft 1, S 11 – 21

- Wisotzky F, Eckert P, Obermann P (1998) Hydrochemische Reaktionen im Bereich einer Grundwasserbelastung mit monoaromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Modellierung. N.Jb. Geologische Palänto., Abh. 208, S 55 – 72
- Ziechmann W, Müller-Wegener U (1990) Bodenchemie. Wissenschaftsverlag Mannheim/Wien/Zürich, 326S
- Zittwitz M, Gerhardt M, Helbig R, Sperlich U (2006) Das BioLift-Verfahren: Anwendung eines mikrobiologisch-hydraulischen in-situ- Sanierungsverfahren für die Sanierung eines Kabelisolierölschadensfalls. Altlasten Spektrum 15/5, S. 276 -280

9. Anlagen

- 9.1 Übersichtslageplan
- 9.2 Geologisches Profil vom Anstrom zum Abstrom
- 9.3 Grundwassergleichenpläne aus den Jahren 2002 – 2004
- 9.4 Schadstoffverteilungspläne zu den Kohlenwasserstoffen im Grundwasser
aus den Jahren 1989 – 2004
- 9.5 Schadstoffverteilungspläne zu den BTEX-Aromaten im Grundwasser
aus den Jahren 1989 – 2004
- 9.6 Verteilungsplan zum Redoxpotential im Grundwasser
aus den Jahren 2002 – 2004
- 9.7 Verteilungsplan zum Sauerstoff im Grundwasser
aus den Jahren 2002 – 2004
- 9.8 Tabelle mit den Grundwasserständen aus den Jahren 2002 – 2004